

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ  
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КАБИНЕТ ПО ВЫСШЕМУ  
И СРЕДНЕМУ МЕДИЦИНСКОМУ ОБРАЗОВАНИЮ**

**ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО  
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ  
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА  
(ЧАСТЬ 2)**

**Ташкент - 2006**

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УЗБЕКСКОЙ РЕСПУБЛИКИ  
УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КАБИНЕТ ПО ВЫСШЕМУ И СРЕДНЕМУ  
МЕДИЦИНСКОМУ ОБРАЗОВАНИЮ  
ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Начальник управления по кадрам  
науки и учебных заведений Министерства  
Здравоохранения Республики Узбекистан  
Ш.Э.АТАХАНОВ

---

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2006 \_\_ г.

**УЧЕБНО - МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ  
СТУДЕНТОВ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА**

ТАШКЕНТ - 2006г.

**СОСТАВИТЕЛИ:** **Каримов Аминжон,**  
доктор химический наук, профессор.  
**Османов Злавдун,**  
кандидат химических наук, доцент.  
**Пальянц Нина Шаваршовна,**  
канд.хим.наук, старший преподаватель.  
**Чинибекова Назира,**  
ассистент.

**РЕЦЕНЗЕНТЫ:** **Ташмухамедова Аниса Каримовна,**  
доктор химических наук, профессор.  
**Тоджимухамедов Хабибулла,**  
кандидат химических наук, доцент.

Учебно-методические указания рассмотрен и утвержден Учёным советом Ташкентского фармацевтического института 2006 \_\_ г. «\_\_» \_\_\_\_\_ протокол N \_\_\_\_.

## ВВЕДЕНИЕ

В течении IV семестра практический курс по органической химии продолжает «Малый практикум» по качественной идентификации функциональных групп, входящих в органические соединения, с учетом их химического поведения в реакциях органического синтеза. Учебным планом предусмотрено 18 четырехчасовых занятий. Структура практических занятий включает: семинар, лабораторная работа, текущий контроль.

В курсе обучения студенты знакомятся с методами синтеза органических препаратов (макро-, полумикрометоды), овладевают основными приемами техники экспериментальных работ, методами идентификации, включая и физико-химические методы, которые играют немаловажную роль при изучении последующих дисциплин, а также в практической деятельности провизора. Занятия проводятся с учетом современных методов обучения (интерактивные, инноваци-онные), с использованием демонстративного материала - таблиц, моделей, слайдов, видеофильмов, мультимедиа.

Конечная цель изучения курса органической химии состоит в формировании знаний закономерностей химического поведения основных классов органических соединений во взаимосвязи с их строением, для использования этих знаний для выполнения качественных реакций на функциональные группы, получения отдельных представителей различных классов органических соединений, проведения с ними характерных реакций, что способствует более глубокому усвоению теоретического материала по курсу органической химии. В ходе обучения студенты будут самостоятельно синтезировать органические вещества, применяемые в качестве лекарственных средств.

Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы студент должен предоставить протокол ее проведения, соответствующий следующему плану:

1. Номер работы.
2. Название синтезируемого вещества, его формула.
3. Используемая литература. Автор, год выпуска, страница.
4. Исходные вещества и их количество.
5. Дополнительные реактивы синтеза.
6. Уравнения основных и побочных реакций.

7. Расчет количества исходных и синтезируемого веществ.
8. Описание хода выполняемой работы.
9. Рисунок установки данного синтеза.
10. Указание физических констант синтезированного вещества.
11. Выводы.

Оформив протокол, студент защищает работу, результаты которой оцениваются по рейтинговой системе преподавателем к концу занятия.

Не выполнив и не защитив указанное в плане количество лабораторных работ, студент не допускается к сдаче контрольных работ.

Знания студента оцениваются суммой рейтинговых баллов текущего контроля, промежуточных контрольных работ и заключительной контрольной письменной работы в конце семестра.

Систематическая самостоятельная работа студента в ходе изучения органической химии является залогом успешного познания таких химических наук, как биологическая, фармацевтическая, токсикологическая, а также технологии лекарственных форм, галеновых препаратов и фармакогнозии.

#### **Рекомендуемая литература:**

- I. Черных В.П. и др. «Органическая химия», т. 1, 2, 3, Харьков, «Осново», 1998 г.
- II. Черных В.П. и др. «Общий практикум по органической химии», Харьков, «Золотые страницы», 2002 г.
- III. Шабаров Ю.С. «Органическая химия», т. 1,2, М., «Химия», 1996 г.
- IV. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.Н. «Биоорганическая химия», М., «Медицина». 1985 г.
- V. Тюкавкина Н.А. «Руководство к лабораторным занятиям по органической химии», М., ПАИМС, 1993 г.
- VI. Степаненко Б.Н. «Курс органической химии», М., «Высшая школа», т. 1, 2, 1981 г.
- VII. Пальянц Н.Ш. «Конспект лекций по органической химии», Ташкент-2000 г.

## ЗАНЯТИЕ 1

**Тема:** Методы выделения, очистки и идентификации жидких органических веществ.

**Продолжительность:** 4 часа.

**Цель занятия:** Ознакомить студентов с химической посудой, сформировать знания о методах выделения, очистки и идентификации жидких органических веществ.

**Целевые задачи:** к концу занятия студент должен знать:

- Основную химическую посуду, применяемую при органическом синтезе.
- Основные нагревательные приборы.
- Методы охлаждения.
- Наиболее часто применяемые растворители и условия работы с ними.
- Источники загрязнения получаемых при синтезе органических веществ.
- Основы подготовки химической посуды для работы (мытьё, сушка).
- Принципы сборки приборов для работы с жидкими органическими веществами.
- Методы идентификации органических веществ.

**Исходный уровень знаний:**

- Четкое знание основной химической посуды, применяемой при синтезе органического вещества.
- Техника безопасности и общие правила работы в лаборатории органической химии.
- Умение оказать первую помощь при травмах, отравлениях и пожаре.

**Основные учебные вопросы:**

6.1. Методы очистки жидких веществ:

- Виды перегонок - простая, фракционная, с водяным паром, под уменьшенным давлением.
- Цель и методика проведения простой перегонки. Типы колб и холодильников.
- Применение простой перегонки для разделения смеси из двух компонентов, недостатки метода.
- Фракционная перегонка (ректификация), цель и методика ее проведения. Дефлегматоры и их типы.

- Перегонка при пониженном давлении (вакуум-перегонка), приборы. Цель и методика проведения, меры предосторожности. Преимущества метода.
- Перегонка с водяным паром, приборы. Цель и методика проведения, меры предосторожности. Преимущества метода.
- Сушка очищенных жидких веществ (вакуум-сушка и сушка с помощью осушающих веществ).

#### 6.2. Оценка чистоты и идентификации органических веществ.

- Применение простой перегонки для идентификации веществ.
- Определение температуры кипения полумикрометодом Сиволо-бова.
- Плотность, показатель преломления - константы, характеризующие чистоту и идентичность.
- Современные физические методы, применяемые для очистки и идентификации органических веществ.
- Спектральные методы установления идентичностей органических веществ.

#### 7. Самостоятельная работа:

- Экстракция жидкостей, цель ее проведения. Типы делительных воронок, приборы для дискретной, непрерывной экстракции, аппарат Сокслета.

#### 8. Экспериментальная часть:

II. Задания на стр. 81, 103, 105.

#### 9. Контроль и оценка преподавателем результатов усвоения темы.

#### 10. Задание на следующее занятие:

Выделение, очистка и идентификация твердых органических веществ.

#### 11. Демонстрация: таблицы, слайды.

II. Задания на стр. 64, 84, 101.

#### 12. Литература: II. стр. 65-105,

IV. стр. 41-72.

## ЗАНЯТИЕ 2

**Тема:** Методы выделения, очистки и идентификации твердых органических веществ.

**Продолжительность:** 4 часа.

**Цель занятия:** Сформировать у студентов знания о методах выделения, очистки и идентификации твердых органических веществ.

**Целевые задачи:** к концу занятия студент должен изучить:

- Основную химическую посуду, применяемую при работе с твердыми органическими веществами.

- Методы выделения и очистки твердых органических веществ.
- Методы идентификации твердых органических веществ.

**Исходный уровень знаний:**

- Основные нагревательные приборы.
- Часто встречающиеся растворители и работа с ними.
- Правила работы в лаборатории органической химии.

**Основные учебные вопросы:**

6.1. Методы очистки твердых веществ:

- Кристаллизация.
- Подбор растворителя.
- Удаление окрашенных и смолистых примесей.
- Выделение кристаллов.
- Отделение выпавших кристаллов.
- Сушка кристаллов: на воздухе, в эксикаторе, в сушильном шкафу.

6.2. Возгонка (сублимация).

- Теоретические основы возгонки.
- Проведение возгонки с помощью двух часовых стекол, фарфоровой чашки, покрытой воронкой, стакана, специального прибора.
- Преимущества метода возгонки.

6.3. Оценки идентичности и чистоты твердых органических веществ.

- Температура плавления - критерий идентичности и чистоты вещества.
- Методика определения температуры плавления органических веществ.
- Приборы для определения температуры плавления
- Определение температуры плавления веществ, которые при нагревании разлагаются (аспирин).
- Определение смешанной пробы.

7. **Самостоятельная работа:**

- Разделение твердых органических веществ. Хроматография, её виды (адсорбционная, ионообменная, распределительная).

8. **Экспериментальная часть:**

II. Задания на стр. 64, 84, 101.

9. **Контроль** и оценка преподавателем результатов усвоения темы.

10. **Задание на следующее занятие:**

Галогенирование. Синтез н-бутилбромида.

II. стр. 424-430, V. стр. 135, 197.

11. **Демонстрация:** таблицы, слайды.

12. **Литература:** I. т. 2, стр. 153-185.

III. т.1, стр. 116-150.

IV. стр. 127-135, 142-146, 158-160.

### ЗАНЯТИЕ 3

1. **Тема:** Галогенирование. Синтез н-бутилбромида.
2. **Продолжительность:** 4 часа.
3. **Цель занятия:** Закрепить знания о механизме реакций галогенирования на примере синтеза галогенопроизводных из спиртов, ароматических углеводородов, карбоновых кислот.
4. **Целевые задачи:** к концу занятия студент должен знать:
  - Основную химическую посуду, используемую при органическом синтезе и принципы её сборки.
  - Химическую реакцию, её механизм и условия протекания.
  - Методы идентификации органических веществ.
5. **Исходный уровень знаний:**
  - Реакции получения галогенпроизводных углеводородов (ГПУ).
  - Реакции замещения ГПУ.
  - Реакции элиминирования ГПУ, механизм.
  - Замещение гидроксильной группы в спиртах атома кислорода в альдегидах и кетонах на галоген.
  - Присоединение галогенов по кратным связям.
  - Прямое замещение водорода галогеном в реакциях галогенирования углеводородов по  $S_R$ ,  $S_E$ .
6. **Основные учебные вопросы:**
  - Основная химическая посуда, используемая в органическом синтезе.
  - Принципы сборки приборов для работы по органическому синтезу.
  - Расчет количества исходных и полученных продуктов.
  - Тип и механизм протекающей химической реакции органического синтеза.
  - Ход синтеза и очистка сырого продукта.
  - Классификация ГПУ в зависимости от природы углеводорода, от галогена, от числа атомов галогенов, от типа углеродного атома, связанного с галогеном.
  - Распределение электронной плотности связи углерод-галоген, способность атома углерода подвергаться атаке нуклеофильного реагента.
  - Механизм моно-, бимолекулярного нуклеофильного замещения спиртов с галогеноводородными кислотами.
  - Факторы, обуславливающие протекание реакции по механизму  $S_N1$  и  $S_N2$ .
7. **Самостоятельная работа:**

- Студент выполняет одну из предлагаемых работ, внимательно проводит наблюдения, записывает их и делает выводы.
  - Наблюдает за выполнением экспериментальных работ других студентов.
  - Оформляет протокол с записями о проведенном эксперименте, наблюдениях, выводах, зарисовывает прибор.
  - Описывает методику своего эксперимента и методику других проводимых в лаборатории работ.
8. **Экспериментальная часть:**  
Синтез н-бромистого бутила, бромистого этила, бромбензола.  
II. стр. 424-429, V. стр. 135, 197.
9. **Контроль** и оценка преподавателем результатов эксперимента.
10. **Задание на следующее занятие:**  
Окси-, фенолокислоты.  
II. Опыты 107-112 на стр. 312.  
Упр. 1, 2, 3, 4 на стр. 309.
11. **Демонстрация:** таблицы, модели.
12. **Литература:** I. т. 2, стр. 434-448,  
III. т. 1, стр. 433-446, т. 2, стр. 791-805.  
VII. стр.159-168.

#### ЗАНЯТИЕ 4

1. **Тема:** Окси-, фенолокислоты.
2. **Продолжительность:** 4 часа.
3. **Цель занятия:** Сформировать знания реакционной способности окси-, фенолокислот во взаимосвязи с их электронным строением.
4. **Целевые задачи:** к концу занятия студент должен уметь:
  - Применить знания номенклатуры, изомерии, стереоизомерии к классу оксикислот.
  - Писать реакции получения окси-, фенолокислот.
  - Писать реакции, обусловленные наличием гидроксильной группы.
  - Писать реакции, обусловленные наличием карбоксильной группы.
  - Указать тип и механизм протекающих при нагревании превращений, связанных с взаимным влиянием функциональных групп в зависимости от их относительного расположения в оксикислотах.
5. **Исходный уровень знаний:**
  - Стереоизомерия.
  - Кислотность и основность.
  - Химические свойства карбоновых кислот.
  - Химические свойства спиртов и фенолов.

## 6. Основные учебные вопросы:

6.1. Проверка домашнего задания.

6.2.стереоизомерия оксикислот с одним центром хиральности (молочная, яблочная, миндальная кислоты). DL-, RS-системы обозначений конфигурации. Энантиомеры, рацематы.

6.3.стереоизомерия оксикислот с двумя центрами хиральности (винная, хлоряблочная кислоты). Энантиомеры, диастереомеры, рацематы.

### 6.4. Химические свойства.

- Кислотные свойства оксикислот в сравнении с соответствующими карбоновыми кислотами.
- Реакции, идущие по карбоксильной группе: образование солей (с аммиаком, гидроксидом натрия, карбонатом натрия), сложных эфиров.
- Реакции, идущие по гидроксильной группе (с бромоводородом, уксусным ангидридом, уксусной кислотой).
- Реакции, идущие и по карбоксильной, и по гидроксильной группам (с натрием, тионилхлоридом, хлоридом фосфора (V)).
- Специфические свойства  $\alpha$ -оксикислот. Расщепление в кислой среде.
- Межмолекулярная реакция нуклеофильного замещения. Лактиды, отношение к гидролизу.
- Специфические свойства  $\alpha$ -оксикислот: реакция элиминирования.
- Специфические свойства  $\alpha$ -оксикислот. Внутримолекулярная реакция нуклеофильного замещения. Лактоны, отношение к гидролизу.
- Окислительно-восстановительные реакции  $\alpha$ -оксикислот (окисление гликолевой кислоты до глиоксалевой, молочной до пировиноградной), селективное восстановление йодоводородом до карбоновых кислот.

### 6.4. Фенолокислоты.

- Промышленный способ получения салициловой кислоты. Метод Кольбе.
- Кислотные свойства фенолокислот. Сравнение кислотных свойств салициловой кислоты с бензойной и п-гидроксибензойной кислотами.
- Реакции, идущие по фенольному гидроксилу (взаимодействие с ангидридами кислот). Получение ацетилсалициловой кислоты.
- Реакции, идущие по карбоксильной группе: с карбонатом натрия, спиртами. Получение салицилата натрия, фенилсалицилата, метилсалицилата.
- Реакции, проходящие и по фенольному гидроксилу, и по карбоксильной группе (с гидроксидом натрия, хлоридом фосфора (V)).

- Реакции электрофильного замещения по бензольному кольцу.
- Получение п-аминосалициловой кислоты карбоксилированием м-аминофенола.
- о-Гидроксикоричные кислоты (цис- и транс-). Кумарин о-кумаровая кислота.
- Декарбоксилирование галловой кислоты.

7. **Самостоятельная работа:**

- Номенклатура окси-, фенолокислот.
- Изомерия.
- Физические свойства окси-, фенолокислот.
- Получение  $\alpha$ -оксикислот (из  $\alpha$ -галогензамещенных кислот, омылением оксинитрилов, биохимическим путем).
- Получение  $\alpha$ -оксикислот (реакцией Реформатского, присоединением воды к  $\alpha$ -непредельным кислотам, из соответствующих кетозэфиров, окислением альдолей).
- Получение яблочной кислоты гидратацией этилендикарбоновых кислот.
- Получение винных кислот гидроксилированием этилендикарбоновых кислот.
- Ароматические гидроксикислоты.
- Отдельные представители: гликолевая, молочная,  $\alpha$ -гидроксимасляная, лимонная, винная, миндальная, салициловая, п-аминосалициловая (ПАСК), о-гидроксикоричная (цис- и транс-изомеры), галловая кислоты.

8. **Экспериментальная часть:**

II. Опыты 107-112 на стр. 312.

Упр. 1, 2, 3, 4 на стр. 309.

9. **Контроль** и оценка преподавателем результатов усвоения темы.

10. **Задание на следующее занятие:**

Оксокислоты.

II. Опыт 113 на стр. 317.

Упр. 18, 19 на стр. 311.

11. **Демонстрация:** таблицы, модели, слайды, мультимедиа.

12. **Литература:** I. т. 2, стр.451-459,

III. т. 1, стр. 465-493,

IV. стр. 247-258. VII. стр.169-177.

**ЗАНЯТИЕ 5.**

1. **Тема:** Оксокислоты.

2. **Продолжительность:** 4 часа.

3. **Цель занятия:** Сформировать знания реакционной способности оксокислот в зависимости от их строения и умения планировать синтез кислот и кетонов на основе ацетоуксусного эфира.
4. **Целевые задачи:** к концу занятия студент должен:
- Применять знание номенклатуры, изомерии к оксокислотам.
  - Писать схемы получения оксокислот.
  - Писать химические свойства оксокислот как гетеробифункциональных соединений.
  - Объяснять механизм конденсации Кляйзена.
  - Объяснять кетенольную таутомерию и факторы стабилизации енольной формы ацетоуксусного эфира.
  - Писать реакции, характерные для кетогруппы ацетоуксусного эфира.
  - Писать реакции, характерные для енольной формы ацетоуксусного эфира.
  - Планировать синтез кислот и кетонов на основе ацетоуксусного эфира.
5. **Исходный уровень знаний:**
- Номенклатура, изомерия.
  - Химические свойства оксосоединений.
  - Химические свойства карбоновых кислот.
  - Механизм реакции нуклеофильного замещения.
6. **Основные учебные вопросы.**
- 6.1. Контроль выполнения домашнего задания.
- 6.2. Химические свойства оксокислот.
- Кислотные свойства оксокислот.
  - Взаимное влияние оксо- и карбоксильной групп (увеличение электрофильности атомов углерода оксо- и карбоксильной групп).
  - Реакции, идущие по карбоксильной группе.
  - Реакции, характерные для оксогруппы.
  - Специфические свойства глиоксиловой кислоты (реакции диспропорционирования, декарбоксилирования, декарбонирования, легкая окисляемость).
  - Декарбоксилирование при комнатной температуре ацетоуксусной кислоты.
  - Получение ацетоуксусного эфира конденсацией Кляйзена. Механизм реакции.
  - Кетенольная таутомерия. Правило Эльтекова. Объяснение правила Эльтекова с электронной точки зрения.

- Причины стабилизации енольной формы ацетоуксусного эфира (образование сопряженной системы и внутримолекулярной водородной связи).
- Реакции, идущие по кетогруппе ацетоуксусного эфира (взаимодействие с цианидом калия, гидросульфитом натрия, гидразином, гидроксиламином и т.д., восстановление).
- Реакции, характерные для енольной формы ацетоуксусного эфира (цветная реакция с хлоридом железа (III), образование енолята, бромирование, взаимодействие с хлоридом фосфора). Строение енолят-иона.
- Кислотное и кетонное расщепление ацетоуксусного эфира.
- Применение ацетоуксусного эфира в синтезах моно- и дикарбоновых кислот, кетонов и дикетонов.

### 7. Самостоятельная работа.

- Номенклатура, изомерия оксокислот.
- Способы получения глиоксиловой кислоты (окисление этиленгликоля концентрированной азотной кислотой, гидролиз хлораля, дихлоруксусной кислоты).
- Способы получения пировиноградной кислоты (окисление молочной кислоты, декарбоксилирование оксалилуксусной кислоты, гидролиз оксонитрилов,  $\alpha,\beta$ -дихлорпропионовой кислоты).
- Отдельные представители: глиоксалева, ацетоуксусная, оксалилуксусная, пировиноградная кислоты.

### 8. Экспериментальная часть:

II. Опыт 113 на стр. 317.

Упр. 18, 19 на стр. 311.

### 9. Контроль и оценка преподавателем результатов усвоения темы.

### 10. Задание на следующее занятие:

Аминокислоты, амиды и уреиды кислот.

II. опыты 115-119 на стр. 325.

Упр. 1, 2, 16 на стр. 323.

### 11. Демонстрация: таблицы, модели, слайды, мультимедиа.

### 12. Литература: I. т. 2, стр. 459-476,

III. т. 1, стр. 447-463, стр. 366-371,

IV. стр. 239-247, стр. 296-318.

VII. стр. 178-190.

## ЗАНЯТИЕ 6.

### 1. Тема: Аминокислоты, амиды и уреиды кислот.

### 2. Продолжительность: 4 часа.

3. **Цель занятия:** Закрепить знания о химическом поведении аминокислот, амидов и уреидов кислот во взаимосвязи с их строением, сформировать умение проводить качественные реакции на аминокислоты.
4. **Целевые задачи:** к концу занятия студент должен уметь:
- Применять знания номенклатуры, структурной и стереоизомерии к классу аминокислот.
  - Писать реакции получения аминокислот, амидов и уреидов кислот.
  - Объяснять реакционную способность аминокислот как гетеродифункциональных соединений.
  - Указать тип и механизм протекающих при нагревании превращений, связанных с взаимным влиянием функциональных групп, в зависимости от их относительного расположения в аминокислотах.
  - Уметь проводить качественные реакции аминокислот и амидов кислот.
5. **Исходный уровень знаний:**
- Стереоизомерия.
  - Кислотность, основность.
  - Химические свойства карбоновых кислот.
  - Химические свойства аминов.
6. **Основные учебные вопросы.**
- 6.1. Контроль выполнения домашнего задания.
- 6.2. Химические свойства аминокислот.
- Кислотно-основные свойства (биполярный ион, образование солей с кислотами и щелочами, образование хелатов). Классификация природных аминокислот по их кислотно-основным свойствам.
  - Реакции аминокислот, обусловленные нуклеофильностью аминогруппы (алкилирование, ацилирование, реакции с азотистой кислотой, альдегидами, фенилизотиоцианатом, хлороформом в щелочной среде). Количественное определение аминокислот: метод Ван-Слайка, формольное титрование (метод Серенсена).
  - Реакции аминокислот, обусловленные взаимным влиянием двух функциональных групп в зависимости от их расположения (специфические реакции  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -аминокислот).
  - Ароматические аминокислоты: о-аминобензойная, п-аминобензойная (ПАБК) кислоты. Анестезин, новокаин, ново-каинамид.
  - Цветные реакции аминокислот (нингидриновая, ксанто-протеиновая реакции, реакции Милона, Адамкевича, Сакагути, определение серы ацетатом свинца и нитропруссидом натрия).
- 6.3. Амиды кислот.
- Электронное строение амидной группы.

- Кислотно-основные свойства амидов карбоновых кислот.
- Характерные химические реакции амидов карбоновых кислот (гидролиз, взаимодействие с гипобромитами, азотистой кислотой, дегидратация).
- Амиды угольной кислоты: карбамид (мочевина).
- Кислотно-основные свойства и характерные химические реакции (гидролиз, реакции с азотистой кислотой, гипобромитами, термическое разложение, образование уреидов кислот и уреидокислот). Карбаминовая кислота, уретаны.

#### 7. Самостоятельная работа.

- Классификация (по химической природе радикала, по числу карбоксильных и аминогрупп, гидроксилсодержащие, серосодержащие аминокислоты).
- Номенклатура, изомерия, стереоизомерия природных  $\alpha$ -аминокислот с одним (аланин, серин, цистеин и др.) и двумя (треонин, цистин и др.) центрами хиральности. Энантиомеры, диастереомеры, рацематы. Способы разделения рацематов.
- Способы получения  $\alpha$ -аминокислот: аммонолиз галогенкарбоновых кислот, действие аммиака и синильной кислоты на альдегиды (реакция Штреккера), гидролиз белков.
- Получение  $\alpha$ -аминокислот: присоединение аммиака к непредельным кислотам, конденсация малоновой кислоты с альдегидом в присутствии аммиака.
- Физические свойства.
- Взаимодействие аминокислот со спиртами.
- Первичная структура белков, пространственное строение пептидной связи.
- Полиамидные смолы: капрон, нейлон, энант.
- Гуанидин (иминомочевины). Основные свойства, образование солей. Сравнение силы основности мочевины и гуанидина.

#### 8. Экспериментальная часть:

II. Опыты 115-119 на стр. 325.

Упр. 1, 2, 16 на стр. 323.

#### 9. Контроль и оценка преподавателем результатов усвоения темы.

#### 10. Задание на следующее занятие:

Окси-, феноло-, оксокислоты, аминокислоты, амиды и уреиды кислот (Коллоквиум 4).

#### 11. Демонстрация: таблицы, модели, слайды, мультимедиа.

#### 12. Литература: I. т. 2, стр. 434-476.

III. т. 1, стр. 433-493, т. 2, стр. 791-805,

IV. стр. 235-260, 296-320.



Классификация природных аминокислот по их кислотно-основным свойствам.

- Ароматические аминокислоты: о-аминобензойная, п-амино-бензойная (ПАБК) кислоты. Анестезин, новокаин, ново-каинамид.
- Цветные реакции аминокислот (нингидриновая, ксанто-протеиновая реакции, реакции Милона, Адамкевича, Сакагути, определение серы ацетатом свинца и нитропруссидом натрия).
- Амиды и уреиды кислот.
- Кислотно-основные свойства амидов карбоновых кислот.
- Характерные химические реакции амидов карбоновых кислот (гидролиз, взаимодействие с гипобромитами, азотистой кислотой, дегидратация).
- Кислотно-основные свойства и характерные химические реакции (гидролиз, реакции с азотистой кислотой, гипобромитами, термическое разложение, образование уреидов кислот и уреидокислот). Карбаминовая кислота, уретаны.

#### 6. Основные учебные вопросы:

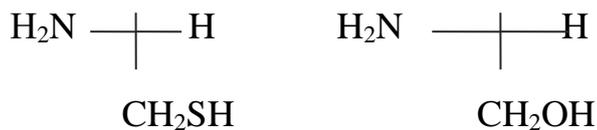
##### **Окси-, фенолокислоты**

1. Дайте определение понятиям: оксикислоты и фенолокислоты.
2. Напишите структурные формулы следующих кислот и назовите их по систематической номенклатуре:  $\alpha$ -оксипропионовая, молочная, салициловая,  $\alpha$ -оксиизовалериановая,  $\beta$ -хлормолочная, кумари-новая, галловая, винная, яблочная, лимонная, миндальная, хлор-яблочная кислоты. Укажите, какие из приведенных соединений обладают оптической активностью и отметьте асимметрические атомы углерода. Напишите проекционные формулы Фишера стереоизомеров этих соединений. Назовите энантиомеры. Объясните D,L - и R,S - системы обозначений конфигураций. Дайте определение понятиям: конфигурация, энантиомеры, диастереомеры, рацемат, мезоформа. Различие и общность химических и физических свойств энантиомеров, диастереомеров. Способы разделения рацематов.
3. Назовите приведенные соединения
 

|   |  |
|---|--|
| а) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{COOH}$ | б) $\text{HOOCCH}(\text{Cl})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ |
| в) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  | г) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$           |
| д) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COOCH}_3$ |  |
4. Определите относительную и абсолютную конфигурацию указанных ниже соединений. Объясните, почему эти две аминокислоты имеют одну и ту же относительную конфигурацию, но различные абсолютные конфигурации?

COOH

COOH



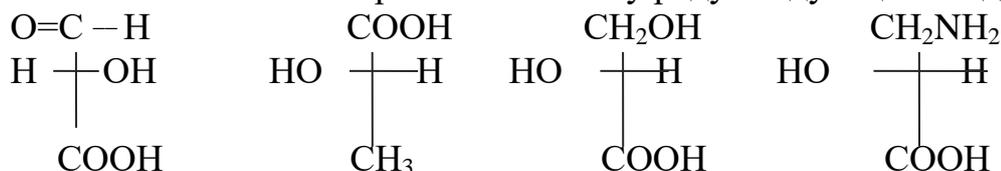
5. Расположите группы по уменьшению старшинства в системе R, S-номенклатуры.

a) COOH ; OH ; H ; CH<sub>3</sub>

б) NH<sub>2</sub> ; H ; CH<sub>3</sub> ; COOH

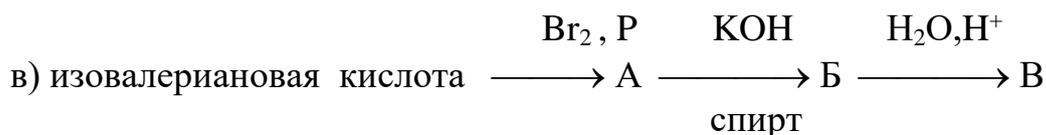
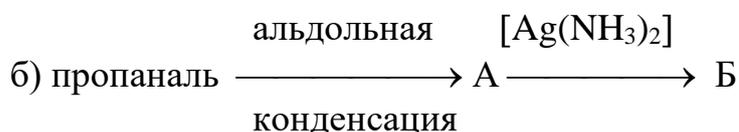
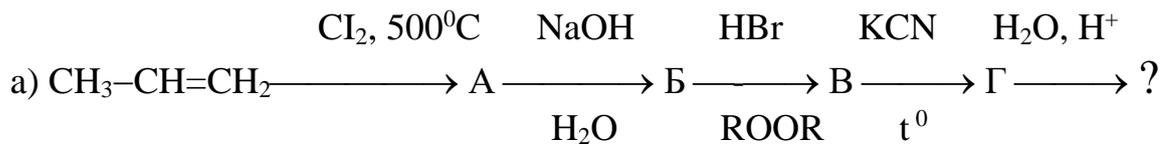
в) CH<sub>2</sub>SH ; COOH ; CH<sub>3</sub> ; H .

6. Отнесите к D- или L-стереохимическому ряду следующие соединения:



7. Напишите, какие реакции протекают при промышленном получении бутиролактона из бутандиола-1,4.

8. Заполните схемы следующих превращений:

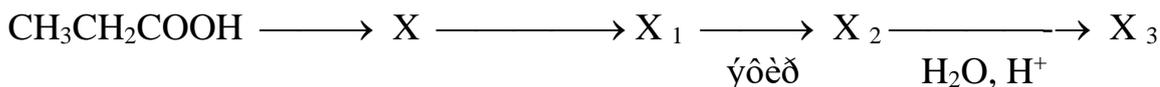


9. Какое соединение образуется, если кальциевую соль масляной кислоты подвергнуть сухой перегонке и на полученный продукт подействовать последовательно циановодородной кислотой, а затем нагреть с разбавленной соляной кислотой?

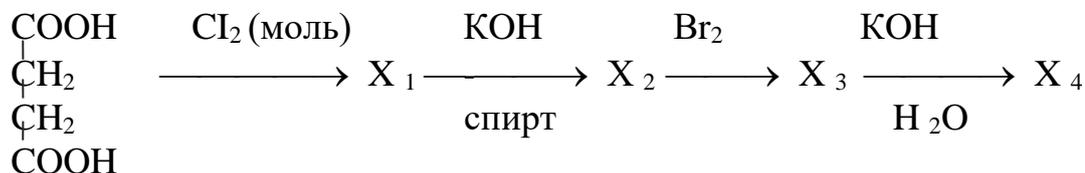
10. Определите строение вещества кислого характера молекулярной C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> формулы, если оно при нагревании образует вещество C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (также кислого характера), которое присоединяет бром с образованием дибромпроизводного, а при окислении дает смесь пропионовой и щавелевой кислот.

11. Заполните следующую схему превращений:





12. Заполните следующую схему превращений:



13. Приведите схемы синтеза следующих оксикислот:

- гликолевой из уксусной,
- молочной из ацетилена,
- $\alpha$ -оксиизомазляной из пропилена,
- миндальной (оксифенилуксусной) из пропилена.

14. Напишите схемы синтеза молочной кислоты из следующих веществ:

- ацетальдегида, б) пропионовой кислоты, в) пировиноградной кислоты, г) пропиленгликоля.

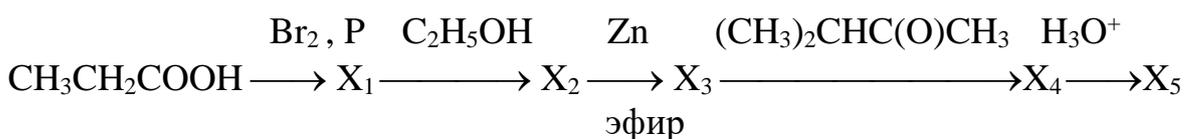
15. Напишите схемы синтеза  $\beta$ -оксимазляной кислоты из следующих веществ: этилацетата, ацетальдегида, уксусной кислоты и ацетальдегида, пропилена, мазляной кислоты.

16. Напишите, какие продукты получатся при нагревании следующих кислот:  $\alpha$ -оксиизомазляной,  $\beta$ -метил- $\alpha$ -оксиизовалериановой, 3-гидроксигексановой,  $\beta$ -оксивалериановой, гликолевой,  $\beta$ -окси- $\beta$ -фенилпропионовой, о-гидроксиметил бензойной, молочной, яблочной.

17. Какие соединения образуются при окислении фумаровой и малеиновой кислот раствором перманганата в нейтральной среде? Напишите схемы реакций (учтите, что реакции Вагнера протекают по типу цис-присоединения).

18. Проведите циангидринный синтез, исходя из следующих соединений: формальдегида, ацетальдегида, ацетона, гликолевого альдегида, глиоксаля, пропионового альдегида.

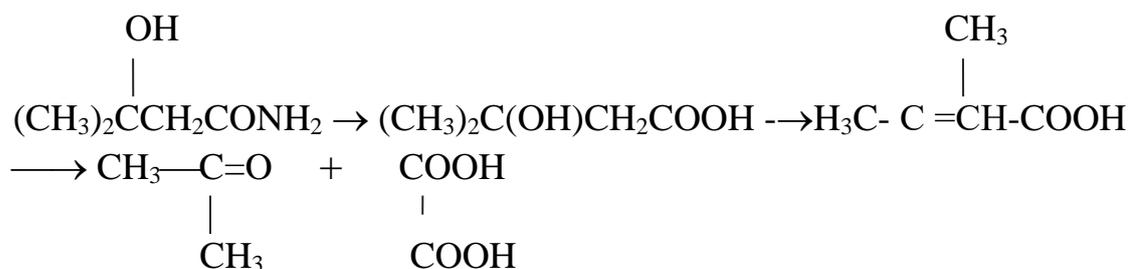
19. Напишите формулы промежуточных и конечного продукта в следующей схеме:



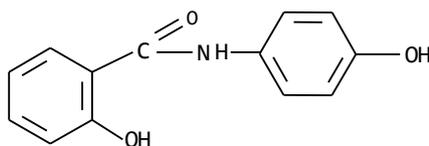
20. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие схемы химических превращений:

- а) этилен  $\longrightarrow$  этиловый эфир  $\longrightarrow$  2-гидроксипропановой кислоты  
 б) ацетилен  $\longrightarrow$  2-гидроксипропановая кислота.
21. Какие надо взять оксосоединения, чтобы по реакции Реформатского получить следующие оксикислоты: 3-гидрокси-бутановую, 2-гидрокси-2-метилпентановую кислоту, 3-гидрокси-2,4-диметилпентановую кислоты?
22. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить синтез 3-гидроксипропановой кислоты из этилена, ацетилена, акриловой кислоты.
23. Как осуществить следующие превращения ?  
 а) пропилен  $\rightarrow$  3-гидроксибутановая кислота  
 б) пропанол-1  $\rightarrow$  2-гидроксибутановая кислота  
 в) хлорангидрид пропионовой к-ты  $\rightarrow$  2-гидроксибутановая кислота  
 г) изопропилэтилен  $\rightarrow$  3-гидрокси-4-метилпентановая кислота
24. Приведите схему и механизм получения салициловой кислоты по методу Кольбе.
25. Напишите формулы всех соединений в приведенной схеме:
- $$\begin{array}{ccccccc}
 \text{COOH} & & & & & & \\
 | & & & & & & \\
 \text{CH}_2 & \text{Cl}_2 \text{ (1 моль)} & \text{KOH} & \text{Br}_2 & \text{KOH} & & \\
 | & \longrightarrow & \text{X}_1 & \longrightarrow & \text{X}_2 & \longrightarrow & \text{X}_3 & \longrightarrow & \text{X}_4 \\
 \text{CH}_2 & & \text{спирт} & & & & \text{H}_2\text{O} & & \\
 | & & & & & & & & \\
 \text{COOH} & & & & & & & & 
 \end{array}$$
26. Какие вещества образуются при нагревании с разбавленным раствором щелочи следующих соединений:  
 а)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$ ; б)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{COOH}$  ;  
 в)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$ ; г)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CONH}_2$  ;  
 д)  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CN}$
27. Предложите схему синтеза миндальной кислоты из бензальдегида и циановодородной кислоты. Обладает ли полученный продукт оптической активностью? С помощью формул Фишера изобразите строение энантиомеров миндальной кислоты.
28. Приведите строение промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:
- а)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{CO}_2; \text{t}; \text{P}} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{X}_3 \xrightarrow{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} \text{X}_4$
- б)  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH} \xrightarrow{2\text{PCl}_5} \text{X}_1 \xrightarrow{2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{X}_3$
- в)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \xrightarrow{\text{CO}_2; \text{t}; \text{P}} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH}; \text{H}^+} \text{X}_3$

29. Напишите реакции бромирования салициловой кислоты и нагревания лимонной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты.
30. Гидроксикислоты. Классификация, номенклатура, изомерия. Свойства как гетерофункциональных соединений.
31. Сравните кислотные свойства  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -оксимасляных кислот. Укажите электронные эффекты функциональных групп.
32. Объясните, почему кислотность салициловой кислоты выше, чем у ее пара- и метаизомеров?
33. Напишите схемы качественных реакций, позволяющих отличить салициловую кислоту от фенола, бензойной кислоты, ацетилсалициловой кислоты.
34. На примере реакций, протекающих при нагревании  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -оксимасляных кислот, объясните особенности влияния гидроксильной и карбоксильной групп в зависимости от их относительного расположения. Укажите тип и механизм каждой реакции. Лактоны, лактиды, отношение к гидролизу.
35. о-Гидроксикоричные кислоты. Цис-изомер (кумариновая) и транс-изомер (о-кумаровая кислота). Кумарин, применение в медицине.
36. Напишите реакции молочной, гликолевой, лимонной, яблочной кислот со следующими реагентами:  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{H}^+$ ;  $t^0$ ); конц.  $\text{HBr}$ ;  $t^0$ ;  $\text{PCl}_5$ ;  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ;  $\text{O}$ ; конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $t^0$ ;  $\text{Na}$ ;  $\text{NaOH}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ .
37. Действием каких реагентов можно осуществить следующие превращения:



38. С помощью какой реакции можно различить следующие изомерные соединения: метиловый эфир гликолевой кислоты и метоксиуксусную кислоту?
39. Напишите схемы получения из салициловой кислоты таких лекарственных средств, как натрия салицилат, метилсалицилат, фенолсалицилат (салол), салициламид, оксафенамид, ацетилсалициловая кислота (аспирин).



### Аминокислоты.

1. Выведите все изомеры аминокислот состава ( $C_4H_9O_2N$ ). Назовите по Р.Н. и С.Н. Какие из них обладают оптической активностью? Обозначьте звездочкой асимметрические атомы углерода.
2. Напишите структурные формулы следующих веществ и назовите их по систематической номенклатуре: глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин, лизин, аргинин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, серин, треонин, цистеин, цистин, метионин, антраниловая кислота, аспарагин. Отметьте асимметрические атомы углерода в этих соединениях, изобразите проекционные правила Фишера. Отнесите к D-, L-стереохимическому ряду, определите абсолютную конфигурацию (R-, S-).
3. Назовите L-серин и L-цистеин по R,S -номенклатуре.
4. Дайте определение понятиям: энантиомеры, диастереомеры, рацемат, мезоформа (на примере цистина и треонина). Укажите различия и общность физических и химических свойств энантиомеров, диастереомеров. Способы разделения рацематов.
5. В продуктах гидролиза клеточной стенки бактерий содержится редкая аминокислота - D-аланин. Приведите химические константы D-аланина, если известно, что L-аланин имеет температуру плавления  $297^{\circ}$ , растворимость в 100 г воды при  $25^{\circ}$  - 16,6 г, удельное вращение  $[\alpha]_D$  в уксусной кислоте  $+33^{\circ}$ .
6. Назовите приведенные соединения:
 

|                                   |                             |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| а) $CH_2(OH)CH(NH_2)COOH$         | б) $CH_2(SH)CH(NH_2)COOH$   |
| в) $(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$       | г) $CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$ |
| д) $(CH_3)_2CHCH(OH)CH(NH_2)COOH$ | е) $HOOCCH_2N^+H_3Br^-$     |
7. Напишите структурные формулы всех незаменимых аминокислот.
8.  $\gamma$ -Лактамы могут быть получены путем взаимодействия лактонов с аммиаком при высокой температуре ( $250^{\circ}$ ). Напишите схему реакции бутиролактона (пирролидона-2) из соответствующего лактона.
9. Предложите путь синтеза p-аминосалициловой кислоты из бензола.
10. Напишите уравнения реакций получения аминокислот, исходя из: а)  $\alpha$ -хлормасляной кислоты, б)  $\gamma$ -бромвалериановой кислоты, в)  $\varepsilon$ -хлоркапроновой кислоты.
11. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

- а) изокапроновая кислота  $\longrightarrow$  лейцин  
б) изобутилбромид  $\longrightarrow$  лейцин  
в) изомасляный альдегид  $\longrightarrow$  валин  
г) втор.бутилбромид  $\longrightarrow$  изолейцин  
д) изовалериановая кислота  $\longrightarrow$  валин  
е) янтарная кислота  $\longrightarrow$  аспарагиновая кислота
12. Напишите схемы последовательных реакций, протекающих при циангидринном (оксинитрильном) синтезе  $\alpha$ -аминокислот, если в качестве исходных соединений взять: пропионовый альдегид, метилэтилкетон, изомасляный альдегид.
13. Предложите химический способ разделения рацемического аланина на оптически активные антиподы. Как определить, какой из полученных энантиомеров относится к D-, а какой - к L-ряду?
14. В чем заключается амфотерность аминокислот? Напишите формулы аминокислот в виде биполярных ионов: глицина, аланина,  $\alpha$ -аминоизомасляной кислоты.
15. Аминокислоты, входящие в состав белков. Биполярная структура, амфотерность.
16. Эфиры  $\alpha$ -аминокислот являются более летучими соединениями, чем сами аминокислоты. Объясните причину этого.
17. Напишите уравнения реакций взаимодействия глицина, аланина, глутаминовой кислоты, аминокислоты, лизина с соляной кислотой.
18. Напишите уравнения реакции взаимодействия аминопропионовой кислоты, лизина, аланина, лейцина, глутаминовой кислоты с гидроксидом калия.
19. Почему водный раствор аспарагиновой кислоты изменяет окраску синей лакмусовой бумаги (зона перехода к красной окраске при  $\text{pH}=5$ ), а водный раствор аспарагина - не изменяет?
20. Почему после приема глутаминовой кислоты в виде порошка рекомендуется прополаскивать рот слабым раствором гидрокарбоната натрия?
21. Свойства аминокислот как гетерофункциональных соединений. Специфические реакции  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -аминокислот. Укажите тип реакций, протекающих при нагревании  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -аминокислот. Лактамы, дикетопиперазины, отношение к гидролизу.
22. Напишите схему реакции ацетилирования аланина. Объясните, почему эта реакция используется для защиты аминогруппы.
23. Почему N-ацетилированный валин не растворяется в водных растворах кислот?

24. Из хлорангидрида и ангидрида уксусной кислоты выберите более активный ацилирующий агент (объясните выбор) и напишите схему реакции ацилирования лейцина. Какой вид сопряжения осуществляется в образующейся функциональной группе?
25. Лидокаин, применяемый в качестве местного анестезирующего средства, является гидрохлоридом 2,6-диметиланилида N,N-диэтилглицина. Приведите структуру этого соединения.
26. Напишите уравнения реакций глицина, аланина, лейцина, изолейцина, валина с уксусным ангидридом, пропионовым ангидридом, метилйодидом, изопропилбромидом, этанолом, изобутиловым спиртом, гидроксидом меди, ацетилхлоридом, азотистой кислотой, формальдегидом, фенилизотиоциа-натом, хлороформом в щелочной среде. Укажите значение последних пяти реакций.
27. Из каких аминокислот и в результате какой реакции получают диамины - кадаверин и путресцин?
28. Из какой аминокислоты путем декарбоксилирования получается биогенный амин гистамин?
29. Какой биогенный амин получается при декарбоксилировании треонина?
30. Декарбоксилированием какой аминокислоты получается  $\alpha$ -аминомасляная кислота?
31. Какое соединение получается в результате декарбоксилирования триптофана?
32. Конечным продуктом декарбоксилирования аспарагиновой кислоты является этиламин. Какая из двух карбоксильных групп будет отщепляться первой? Напишите реакцию и назовите продукт, получающийся при декарбоксилировании одной карбоксильной группы аспарагиновой кислоты.
33. При действии азотистой кислотой на равные объемы растворов лизина и лейцина одинаковой молярной концентрации из одной пробирки выделился вдвое больший объем азота, чем из другой. В какой пробирке находился раствор лизина? Ответ подтвердите схемами реакций.
34. Каким образом с помощью реакции дезаминирования *in vitro* можно различить растворы глицина и лизина равной молярной концентрации? Напишите схемы реакций дезаминирования.
35. Напишите схему окислительно-восстановительного взаимопревращения цистеина и цистина.
36. На примере реакций, протекающих при нагревании  $\alpha$ -аминовалериановых кислот, объясните особенности взаимного влияния амино- и карбоксильной групп в зависимости от их относительного

- расположения. Укажите тип и механизм каждой реакции. Лактамы, дикетопиперазины, отношение к гидролизу.
37. Коричная (3-фенилпропановая) кислота при взаимодействии с глицином образует метаболит, содержащий амидную группу. Напишите схему реакции и укажите, в каком из исходных соединений осуществляется нуклеофильное замещение.
38. Предложите схему синтеза 3-хлорпропановой кислоты из 3-аминопропановой.
39.  $\alpha$ -Аминобензойная кислота и ее производные, применяемые в медицине - анестезин, новокаин, новокаинамид. Кислотно-основные свойства, общая характеристика реакционной способности.
40. Напишите реакцию взаимодействия валина с формальдегидом. Укажите механизм реакции. Какое практическое значение имеет эта реакция?
41. При длительном хранении водных растворов цистеина на воздухе выпадает осадок цистина. Напишите схему реакции.
42. Предложите схему синтеза антраниловой кислоты из нафталина.
43. Напишите структурные формулы и названия соединений: изомерных трипептидов, состоящих из глицина и аланина и изомерных трипептидов, состоящих из валина, фенилаланина и цистеина.
44. Напишите трипептид: глицилаланилфенилаланин. Дайте определение пептидной связи. Объясните, почему ее длина (0,132 нм) меньше длины связи C-N в аминах (0,147 нм).
45. Напишите структурную формулу трипептида, при полном гидролизе которого образуются глицин, аланин и цистеин, а при частичном гидролизе - аланилглицин и глицилцистеин.
46. В результате кислотного гидролиза неизвестного трипептида образуются две аминокислоты - глицин и лейцин. Предложите возможные структуры исследуемого трипептида.
47. В чем суть формольного титрования?
48. Напишите схему реакции аланина с сульфатом меди (II) в щелочной среде.
49. Напишите схему взаимодействия глицина с нингидрином. Какое значение имеет эта реакция?
50. Напишите структурные формулы аминокислоты, которые определяют положительную ксантопротеиновую реакцию. Почему при добавлении аммиака или щелочи желтая окраска раствора переходит в оранжевую? Напишите соответствующие уравнения реакций.
51. Как определяют наличие серосодержащих  $\alpha$ -аминокислот в составе белков? Напишите соответствующие уравнения реакций.
52. Напишите биуретовую реакцию с трипептидом (глицилаланилвалином).

53. Напишите схему реакции фенилизотиоцианата с аланином, аспарагиновой кислотой, пролином.
54. Напишите схему взаимодействия глутатиона ( $\alpha$ -глутамилцистеинилглицин) с ацетатом свинца (II).

### Оксокислоты.

1. Оксокислоты. Классификация, номенклатура.
2. Напишите структурные формулы приведенных кислот и назовите их по систематической номенклатуре: глиоксильная, пировиноградная, ацетоуксусная, щавелевоуксусная, антралиловая кислота, 3-оксогептановая,
3. Назовите приведенные ниже соединения:  
а)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCOON}$ , б)  $\text{CH}_3\text{COCN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COON}$ ,  
в)  $\text{CONCH}_2\text{COON}$ , г)  $\text{CH}_3\text{COCOONCH}_3$
4. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующие схемы химических превращений:  
а) уксусная кислота  $\rightarrow$  ацетоуксусный эфир  
б) этилацетат  $\rightarrow$  оксобутандиовая кислота.
5. Напишите уравнения гидролиза  $\alpha,\beta$ -дибромпропионовой кислоты, этилового эфира дихлоруксусной кислоты,  $\alpha,\beta$ -дихлорвалеро-нитрила.
6. Как из пропионовой кислоты получить пировиноградную?
7. Назовите вещества, образующиеся при обработке следующих соединений цианидом калия и последующим гидролизом: ацетилхлорида, валерилбромиды, хлорангидрида изомасляной кислоты.
8. Исходя из ацетоуксусного эфира и других необходимых реагентов предложите схемы получения: а) метилэтилкетона, б) 2-метилбутановой кислоты.
9. Сложноэфирная конденсация (конденсация Кляйзена) как реакция нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода. Механизм реакции. Появление СН-кислотного центра в карбоновых кислотах и их функциональных производных. Роль основного катализа в реакции сложно-эфирной конденсации.
10. Дайте определение понятиям: изомерия, таутомерия.
11. Кето-енольная таутомерия  $\alpha,\beta$ -дикарбонильных соединений на примере ацетоуксусного эфира. Факторы, определяющие соотношение кетонной и енольной форм в  $\alpha,\beta$ -дикарбонильных соединениях.
12. Напишите реакции, доказывающие наличие кетонной и енольной форм ацетоуксусного эфира.
13. Почему аллиловый спирт имеет более высокую температуру кипения по сравнению с ацетоном, а енольная форма ацетоуксусного эфира имеет более низкую температуру кипения, чем кетоформа?

14. Объясните причину увеличения содержания енольной формы в равновесной смеси у следующих соединений: ацетоуксусный эфир (7%), фенилацетоуксусный эфир (30%). Напишите схемы таутомерных превращений для каждого из этих соединений.
15. В каком растворителе ацетоуксусный эфир более енолизирован: в спирте, гексане, уксусной кислоте, эфире?
16. Какая разница в енолизации ацетоуксусного эфира и метилпропилкетона? Чем эта разница объясняется?
17. Почему оксокислоты обладают более высокой кислотностью по сравнению с гидроксикислотами с соответствующим расположением функциональных групп?
18.  $\alpha$ - и  $\beta$ -Кетокислоты. Напишите формулы веществ, которые образуются при нагревании следующих кислот:  $\alpha$ -метил- $\beta$ -кетовалериановой,  $\beta$ -кетокапроновой, 3-оксопентановой, пировиноградной.
19. Свойства оксокислот как гетеробифункциональных соединений.
20. Какая из карбоксильных групп щавелевоуксусной кислоты подвергается в первую очередь декарбоксилированию? Напишите схему реакции.
21. СН-кислотные свойства ацетоуксусного эфира как нуклеофильного реагента в реакциях замещения у тетрагонального атома углерода (на примере реакций с галогеноалканами). Опишите синтезы моно- и дикарбоновых кислот, кетонов и дикетонов на базе ацетоуксусного эфира.
22. Глиоксалева кислота в отличие от алифатических альдегидов образует устойчивую гидратную форму. Приведите строение гидратной формы и объясните причину ее устойчивости.
23. Пировиноградная кислота при стоянии, а еще быстрее при добавлении кислоты, вступает в реакцию конденсации альдольного типа, а образующийся альдоль легко превращается в лактон. Напишите схемы реакций.
24. Напишите реакции глиоксалевой кислоты со следующими веществами: а) аммиачным раствором оксида серебра, б) синильной кислотой.
25. Исходя из ацетоуксусного эфира синтезируйте: масляную, изовалериановую, метилпропилуксусную, диметилуксусную кислоты, метилизобутилкетон, метилизоамилкетон, гексанон-2, 4-метилпентанон-2, 3,5-диметилгексанон-2.
26. Кетоны, получаемые синтезами с помощью ацетоуксусного эфира всегда дают галоформную реакцию. Чем это объясняется? Напишите реакции получения кетона на основе ацетоуксусного эфира и галоформную реакцию.

27. Напишите реакции между ацетоуксусным эфиром и следующими веществами: этилатом натрия, синильной кислотой, гидросульфитом натрия, гидроксиламин, бромом, гидразином, фенилгидразином.

### **Амиды карбоновых кислот. Карбамид.**

1. Амиды карбоновых кислот. Номенклатура. Способы получения. Электронное строение амидной группы. Кислотно-основные свойства.
2. Амиды карбоновых кислот. Гидролиз, кислотный и основной катализ.
3. Напишите структурные формулы следующих соединений: амид циклогексанкарбоновой кислоты, фталимид, N,N-диэтилэтанамид, п-нитроацетанилид, гидразид валериановой кислоты.
4. Предложите схему синтеза фенаcetина (4-этоксацетанилида) из сульфаниловой кислоты.
5. Карбамид (мочевина). Гуанидин (иминомочевина). Основные свойства, образование солей. Сравнение силы основности мочевины и гуанидина.
6. Амиды. Расщепление амидов гипобромитами (расщепление по Гофману) и азотистой кислотой. Дегидратация в нитрилы.
7. Замещенные амиды. Новокаиамид. Гидролиз, необходимость кислотного и основного катализа.
8. Для удаления избытка азотистой кислоты в процессе диазотирования предложите такой реагент, продуктами взаимодействия которого будут только вода и газообразные вещества. Напишите схему соответствующей реакции.
9. Опасной примесью в препарате «Мочевина для инъекций» является биурет. Напишите схему реакции образования биурета из мочевины. С помощью какой качественной реакции можно обнаружить биурет?
10. Напишите схемы реакций уросульфана (уреида сульфаниловой кислоты) с хлороводородной кислотой и гидроксидом натрия. Какие реакционные центры в молекуле уросульфана обуславливают его амфотерный характер?
11. Сульфаниловая кислота. Получение. Биполярная структура. Сульфаниламид (стрептоцид). Синтез стрептоцида. Общий принцип строения сульфаниламидных лекарственных препаратов. Кислотно-основные свойства сульфаниламидов.
12. Фенацетин (4-этоксацетанилид) содержит простую эфирную и амидную связи. Каким способом можно провести их последовательное расщепление?
13. Предложите схему синтеза бромизовала (уреида  $\alpha$ -бромизовалериано вой кислоты) из изовалериановой кислоты.
14. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить следующую схему химических превращений:

бромантарная кислота → фумаровая кислота (ФК) → диаммонийная соль  
 ФК → диамид ФК → динитрил ФК

15. Напишите схемы реакций:

- а) пропаноилхлорид с этиламином,
- б) этаноилхлорид с анилином,
- в) восстановление бензонитрила водородом в момент выделения.

16. Напишите уравнения реакций, позволяющих отличить амид бензойной кислоты и п-толуидин.

17. Напишите схемы реакций, позволяющих осуществить следующее химическое превращение:

о-диметилбензол → фталимид калия

7. **Самостоятельная работа:** Студенты самостоятельно отвечают на вопросы индивидуальных билетов по данной теме.

8. **Задание на следующее занятие:**

Ацилирование. Синтез ацетилсалициловой кислоты.

II. стр. 438-446, V. стр. 129.

9. **Литература:** I. т. 2, стр. 103, 104, 215, 289, 304, 455,  
 IV. стр. 147, 204, 314.

## ЗАНЯТИЕ 8

1. **Тема:** Ацилирование. Синтез ацетилсалициловой кислоты.

2. **Продолжительность:** 4 часа.

3. **Цель занятия:** Закрепить знания о механизме реакций ацилирования на примере синтеза ацетилсалициловой кислоты, ацетофенона, ацетанилида, этилового эфира уксусной кислоты.

4. **Целевые задачи:** к концу занятия студент должен знать:

- Химическую посуду органического синтеза, принцип её сборки.
- Химическую реакцию ацилирования, её механизм и условия протекания.
- Методы идентификации органических веществ.

5. **Исходный уровень знаний:**

- Использование реакции электрофильного замещения в синтезе замещенных аренов - реакции Фриделя-Крафтса (алкилирование и ацилирование).
- Влияние ориентантов I и II рода на направление реакции электрофильного замещения.
- Согласованная и несогласованная ориентация.
- N-ацилирование - ацилирование ариламинов галогенангидридами, ангидридами карбоновых кислот.

- Ацилирование фенолов.
- О-ацилирование.
- Ацилирующая способность карбоновых кислот, хлорангидридов, ангидридов.

**6. Основные учебные вопросы:**

- Основная химическая посуда, используемая в органическом синтезе.
- Принципы сборки приборов для работы по органическому синтезу.
- Расчет количества исходных и полученных продуктов.
- Тип и механизм протекающей химической реакции органического синтеза.
- Ход синтеза и очистка сырого продукта.
- Механизм реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре.  $\pi$ - и  $\sigma$ -комплексы.
- Пути возникновения электрофильной частицы в реакции ацилирования ароматических углеводородов.
- Влияние ориентантов I и II рода на направление реакции электрофильного замещения, согласованная и несогласованная ориентация.
- Использование реакции электрофильного замещения в синтезе замещенных аренов - ацилирование по Фриделю-Крафтсу.
- Сравнение ацилирующей способности карбоновых кислот, хлорангидридов, ангидридов.

**7. Самостоятельная работа:**

- Студент выполняет одну из предлагаемых работ, внимательно проводит наблюдения, записывает их и делает выводы.
- Наблюдает за выполнением экспериментальных работ других студентов.
- Оформляет протокол с записями о проведенном эксперименте, наблюдениях, выводах, зарисовывает прибор.
- Описывает методику своего эксперимента и методику других проводимых в лаборатории работ.

**8. Экспериментальная часть:**

Синтез ацетилсалициловой кислоты, ацетофенона, ацетанилида, этилового эфира уксусной кислоты  
II. стр. 438-446, V. стр. 129.

**9. Контроль и оценка преподавателем результатов эксперимента.**

**10. Задание на следующее занятие:**

Сульфирование. Синтез натриевой соли п-толуолсульфоуксусной кислоты.  
II. стр. 421-424.

**11. Литература: I. т. 2, стр. 100, 123, 291,**

IV. стр. 147, 154.

## ЗАНЯТИЕ 9

1. **Тема:** Сульфирование. Синтез натриевой соли п-толуолсульфокислоты
2. **Продолжительность:** 4 часа.
3. **Цель занятия:** Закрепить знания о механизме реакций сульфирования на примере синтеза п-толуолсульфокислоты, сульфаниловой кислоты.
4. **Целевые задачи:** к концу занятия студент должен знать:
  - Химическую посуду органического синтеза, принцип её сборки.
  - Химическую реакцию сульфирования, её механизм и условия протекания.
  - Методы идентификации органических веществ.
5. **Исходный уровень знаний:**
  - Сульфирование ароматических углеводородов.
  - Сульфирование многоядерных аренов с конденсированными бензольными циклами.
  - Сульфирование фенолов.
  - Механизм радикального замещения на примере сульфохлорирования алканов.
  - Ориентаны I и II рода.
6. **Основные учебные вопросы:**
  - Основная химическая посуда, используемая в органическом синтезе,
  - Принципы сборки приборов для работы по органическому синтезу.
  - Расчет количества исходных и полученных продуктов.
  - Тип и механизм протекающей химической реакции органического синтеза.
  - Ход синтеза и очистка сырого продукта.
  - Влияние ориентантов I и II рода на направление реакции электрофильного замещения.
  - Использование реакции электрофильного замещения в синтезе замещенных аренов (сульфирование).
7. **Самостоятельная работа:**
  - Студент выполняет одну из предлагаемых работ, внимательно проводит наблюдения, записывает их и делает выводы.
  - Наблюдает за выполнением экспериментальных работ других студентов.
  - Оформляет протокол с записями о проведенном эксперименте, наблюдениях, выводах, зарисовывает прибор.

- Описывает методику своего эксперимента и методику других проводимых в лаборатории работ.
- 8. **Экспериментальная часть:**  
Синтез п-толуолсульфофосфорной кислоты, сульфаниловой кислоты.  
II. стр. 421-424.
- 9. **Контроль** и оценка преподавателем результатов усвоения темы.
- 10. **Задание на следующее занятие:**  
Пятичленные гетероциклические соединения с одним и двумя гетероатомами.  
II. Опыты 120-131 на стр. 335.  
Упр. 1, 2, 23 на стр. 331, 1, 2, 19 на стр. 339.
- 11. **Литература:** I. т. 3, стр. 26-62.  
IV. стр. 260-275.  
VII. стр. 191-211.

## ЗАНЯТИЕ 10

1. **Тема:** Пятичленные гетероциклические соединения с одним и двумя гетероатомами.
2. **Продолжительность:** 4 часа.
3. **Цель занятия:** Сформировать знания закономерностей и особенностей химического поведения пятичленных гетероциклических соединений с одним и двумя гетероатомами во взаимосвязи с структурой.
4. **Целевые задачи:** к концу занятия студент должен уметь:
  - Писать реакции получения пятичленных гетероциклических соединений.
  - Объяснять электронное строение пятичленных гетероциклических соединений.
  - Сравнить кислотно-основные свойства изучаемых соединений.
  - Сравнить реакционную способность пятичленных гетероциклических соединений в реакциях электрофильного замещения.
  - Проводить качественные реакции.
  - Показать применение пятичленных гетероциклических соединений для синтеза лекарственных веществ.
5. **Исходный уровень знаний:**
  - Гибридизация атомов углерода и гетероатомов.
  - Кислотно-основные свойства органических соединений.
  - Ароматичность. Критерии ароматичности. Правило Хюккеля.

- Механизм реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду.

## 6. Основные учебные вопросы.

6.1. Контроль выполнения домашнего задания, записей опытов.

6.2. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом: кислородом, серой, азотом.

- Классификация, номенклатура.
- Электронное строение фурана, пиррола, тиофена.
- Ароматичность.  $\pi$ -избыточные системы. Сравнение реакционной способности пиррола, фурана и тиофена в реакциях электрофильного замещения.
- Кислотно-основные свойства. Кислотные свойства пиррола, сравнение с алифатическими аминами.
- Ацидофобность пиррола и фурана. Отсутствие ацидофобных свойств при наличии электроноакцепторных заместителей в ядре пиррола и фурана. Отсутствие ацидофобности у тиофена.
- Особенности протекания реакций электрофильного замещения пиррола, фурана и тиофена, связанные с природой гетероатома. Реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, их условия. Реакция азосочетания пиррола.
- Гидрирование. Гидрирование пиррола водородом в момент выделения.
- Реакция диенового синтеза: взаимодействие фурана с малеиновым ангидридом.
- Фурфурол. Реакции нуклеофильного присоединения, присоединения-отщепления, окисления, восстановления, кротоновая конденсация с этилацетатом. Отсутствие ацидофобности. Реакции электрофильного замещения. Получение фурациллина.

6.3. Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами (азолы).

- Номенклатура.
- Электронное строение имидазола, пиразола, оксазола, тиазола. Строение пиррольного и пиридинового азота, их вклад в образование секстета  $\pi$ -электронов.
- Ароматичность и  $\pi$ -избыточность азолов.
- Кислотно-основные свойства азолов. Сравнение основных свойств имидазола, пиразола. Отсутствие ацидофобности. Ассоциаты имидазола и пиразола.
- Азолы как нуклеофилы. Реакция алкилирования.
- Реакционная способность азолов в реакциях электрофильного замещения, сравнение с пятичленными гетероциклами с одним

гетероатомом. Реакции галогенирования, нитрования, сульфирования в положении 4.

- Пиразолон-5, таутомерные превращения. Производные пиразолона-5 как лекарственные средства. Получение 3-метил-1-фенилпиразолона-5 из ацетоуксусного эфира и фенилгидразина. Получение антипирина. Получение амидопирина из антипирина. Качественные реакции.
- Гистидин, гистамин. Сравнение кислотно-основных свойств.

#### 7. Самостоятельная работа.

- Способы получения пятичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом: циклоконденсация 1,4-дикарбонильных соединений, взаимные превращения пятичленных гетероциклических соединений (цикл Юрьева), получение фурфурола из пентозанов, получение фурана декарбонилированием фурфурола в присутствии хромитов цинка и марганца.
- Индол (бензопиррол). Ацидофобность. Реакции электрофильного замещения. Гетероауксин (3-индолилэтановая кислота). Триптофан-3 (3-индолил)-2-аминопропановая кислота.
- Тетрапиррольные соединения. Порфин как устойчивая ароматическая система.
- Тиазол, тиазолидин - основной фрагмент некоторых лекарственных препаратов (норсульфазол, пенициллин)
- Получение азолов: имидазола из глиоксаля, формальдегида и аммиака, пиразола из diazometana и ацетилен, гомологов пиразола из 1,3-дикетон и гидразина.

#### 8. Экспериментальная часть:

II. Опыты 120-131 на стр. 335.

Упр. 1, 2, 23 на стр. 331, 1, 2, 19 на стр. 339.

#### 9. Контроль и оценка преподавателем результатов усвоения темы.

#### 10. Задание на следующее занятие:

Шестичленные гетероциклические соединения с одним и двумя гетероатомами.

II. Опыты 132-137 на стр. 353.

Упр. 1, 2, 16 на стр. 351, 1, 2, 8 на стр. 355.

#### 11. Демонстрация: таблицы, модели, слайды, мультимедиа.

#### 12. Литература: I. т. 3, стр. 63-102.

IV. стр. 280-285.

VII. стр. 212-223.

## ЗАНЯТИЕ 11

1. **Тема:** Шестичленные гетероциклические соединения с одним и двумя гетероатомами.
2. **Продолжительность:** 4 часа.
3. **Цель занятия:** Сформировать знания закономерностей и особенностей химического поведения шестичленных гетероциклических соединений во взаимосвязи с электронным строением.
4. **Целевые задачи:** к концу занятия студент должен уметь:
  - Объяснять электронное строение шестичленных гетероциклических соединений.
  - Сравнить кислотно-основные свойства изучаемых соединений.
  - Сравнить реакционную способность гетероциклических соединений в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения.
  - Показать применение шестичленных гетероциклических соединений для синтеза лекарственных веществ.
5. **Исходный уровень знаний.**
  - Гибридизация атомов углерода и гетероатомов.
  - Кислотно-основные свойства органических соединений.
  - Критерии ароматичности.
  - Механизм электрофильного замещения в ароматическом ряду.
  - Кето-енольная таутомерия.
  - Электронное строение пиррольного и пиридинового атомов азота.
6. **Основные учебные вопросы.**
  - 6.1. Контроль выполнения домашнего задания, записей опытов и выполнения упражнений.
  - 6.2. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом: пиридин, хинолин, изохинолин.
    - Классификация, номенклатура.
    - Способы получения: пиридина (конденсацией ацетиленом с синильной кислотой),  $\alpha$ -пиколина (конденсацией акролеина с аммиаком), хинолина (синтезом Скраупа).
    - Электронное строение пиридина, хинолина. Ароматичность.  $\pi$ -недостаточные системы.
    - Реакции пиридина и хинолина как третичных аминов: основные свойства (образование солей), нуклеофильные свойства (взаимодействие с алкилгалогенидами), взаимодействие с сульфотриоксидом.
    - Сравнение реакционной способности пиридина и хинолина в реакциях электрофильного замещения (нитрования, сульфирования, галогенирования).

- Сравнение реакционной способности пиридина и хинолина в реакциях нуклеофильного замещения (гидроксилирования, аминирования).
  - Реакции присоединения. Гидрирование пиридина и хинолина.
  - Окисление хинолина.
  - Гомологи пиридина - пиколины. Окисление.
  - Получение лекарственных веществ: витамина РР, кордиамина, тубазида, фтивазида, оксина, 5-НОК.
- 6.3. Шестичленные гетероциклические соединения с двумя атомами азота (диазины).
- Классификация, номенклатура.
  - Электронное строение пиридазина, пиримидина, пиазина.  $\pi$ -недостаточные ароматические системы.
  - Сравнение реакционной способности в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения диазинов с бензолом и пиридином.
  - Реакции диазинов как третичных аминов: основные свойства (образование солей), нуклеофильные свойства (взаимодействие с алкилгалогенидами).
  - Реакции восстановления диазинов.
  - Гидроксипроизводные пиримидина: урацил, тимин, цитозин, барбитуровая кислота.
  - Получение барбитуровой кислоты и барбитуратов.
  - Таутомерные превращения урацила, тимина, цитозина, барбитуровой кислоты: лактим-лактаминная и кетоенольная таутомерия.
  - Кислотно-основные свойства гидроксипроизводных пиримидина.
  - Значение шестичленных гетероциклических соединений.
7. **Самостоятельная работа.**
- Шестичленные гетероциклические соединения с одним атомом кислорода. Неустойчивость  $\alpha$ -,  $\gamma$ -пиранов.  $\alpha$ -,  $\gamma$ -пироны, соли пирилия, их ароматичность.
  - Бензопираны, хромон, кумарин, флавоны и их гидроксипроизводные.
  - Конденсированные гетероциклические соединения.
  - Пурин. Нумерация, электронное строение, ароматичность.
  - Прототропная таутомерия пурина.
  - Гидроксипроизводные пурина: гипоксантин, ксантин, мочевиная кислота.
  - Лактим-лактаминная таутомерия гидроксипроизводных пурина.
  - Кислотно-основные свойства гидроксипроизводных пурина.
  - Качественная реакция соединений пурина (мурексидная реакция).

- N-Метилпроизводные ксантина: теofilлин, теобромин, кофеин. Таутомерные формы. Кислотно-основные свойства.
  - Аминопурины: аденин (6-аминопурин), гуанин (2-амино-6-гидроксипурин). Таутомерные превращения. Действие азотистой кислоты.
  - 2,4-Диоксоптеридин - фрагмент рибофлавина.
  - Понятие о семичленных гетероциклах, бензодиазепины.
  - Значение конденсированных гетероциклических соединений.
8. **Экспериментальная часть:**  
 II. Опыты 132-137 на стр. 353.  
 Упр. 1, 2, 16 на стр. 351, 1, 2, 8 на стр. 355.
9. **Контроль** и оценка преподавателем результатов усвоения темы.
10. **Задание на следующее занятие:**  
 Пяти-, шестичленные гетероциклические соединения с одним, двумя гетероатомами. Конденсированные гетероциклические соединения (Коллоквиум 5).
11. **Демонстрация:** таблицы, модели, слайды, мультимедиа.
12. **Литература:** I. т. 3, стр. 26-111,  
 IV. стр. 260-292.  
 VII. стр. 191-228.

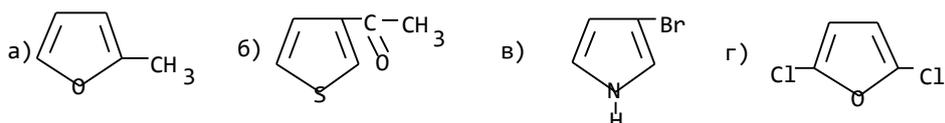
## ЗАНЯТИЕ 12

1. **Тема:** Пяти-, шестичленные гетероциклические соединения с одним, двумя гетероатомами. Конденсированные гетероциклические соединения (Коллоквиум 5).
2. **Продолжительность:** 4 часа.
3. **Цель занятия:** Проверить уровень знаний студентов от реакционной способности пяти-, шестичленных гетероциклических соединений с одним, двумя гетероатомами, конденсированных гетероциклических соединений во взаимосвязи с их строением.
4. **Целевые задачи:** к концу занятия студент должен сдать письменную работу по вопросам коллоквиума 5.
5. **Исходный уровень знаний:**
  - Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом: кислородом, серой, азотом, классификация, номенклатура.
  - Химические свойства пятичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом.
  - Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами (азолы), номенклатура.
  - Химические свойства азолов.

- Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом: пиридин, хинолин, изохинолин, классификация, номенклатура, способы получения.
  - реакционная способность шестичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом.
  - Шестичленные гетероциклические соединения с двумя атомами азота (диазины), классификация, номенклатура.
  - Реакционная способность в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения.
  - Конденсированные гетероциклические соединения.
6. **Основные учебные вопросы:**

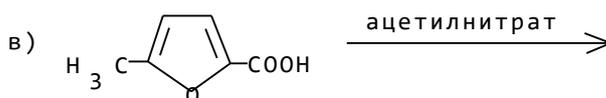
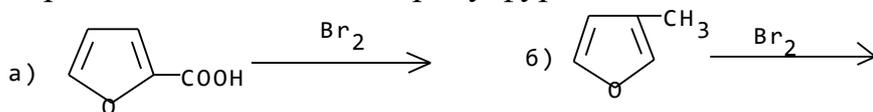
### Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом.

1. Классификация и номенклатура пятичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом.
2. Назовите следующие соединения:

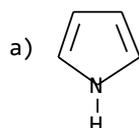


3. Напишите формулы строения следующих соединений:
  - а) 2,5-диметилфуран
  - б) 2,5-диметил-2,5-дигидрофуран
  - в)  $\alpha$ -бромтиофен
  - г)  $\alpha, \alpha'$ -диметилпиррол
4. Напишите структурные формулы следующих соединений
  - а)  $\alpha$ -метилфуран
  - б) N-этилпиррол
  - в)  $\beta$ -ацетилтиофен
  - г) N-винилпирролидон-2
5. Напишите формулы строения следующих соединений:
  - а) 4-гидрокси-пирролидон-2-карбоновая кислота
  - б) семикарбазон 5-нитрофурфурола
  - в) 2-формилпиррол
  - г) пиррол-2-карбоновая кислота
6. Напишите формулы одновалентных радикалов
  - а)  $\alpha$ -пиррил
  - б)  $\beta$ -фурил
  - в) 2-тионил
  - в) 2-фурил
7. Напишите возможные структурные формулы гомологов тиофена, имеющих состав  $C_3H_8S$ . Назовите их.
8. Сколько изомеров может существовать у производных фурана, если они содержат а) один заместитель, б) два одинаковых заместителя, в) два разных заместителя.
9. Получите 2,5-диметилфуран из 1,4-дикарбонильных соединений. Напишите схемы получения пиррола и фурана из слизевой кислоты.

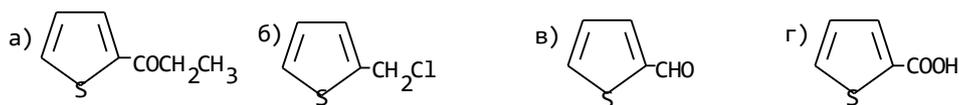
10. Получите фуран из пироглициевой кислоты.
11. Получите пиррол из диаммонийной соли глициевой кислоты.
12. Получите пиррол из сунцинимиды.
13. Получите тиофен из а) бутана, б) ацетилена и сероводорода.
14. Приведите электронное строение пиррола, фурана, тиофена.  
Ароматичность и ее критерии. Правило Хюккеля.
15. Какие соединения называются  $\pi$ -избыточными?
16. Объясните кислотно-основные свойства пиррола, фурана и тиофена.
17. Объясните почему пиррол является более сильной кислотой ( $K_a=10^{-16}$ ), чем аммиак ( $K_a=10^{-35}$ ).
18. Объясните почему пиррол имеет более высокую температуру кипения (130-131 $^{\circ}$ C), чем фуран (32 $^{\circ}$ C) и тиофен (84 $^{\circ}$ C).
19. Что такое ацизофобность, какие гетероциклы являются ацизофобными?
20. Как объяснить неустойчивость фурана и пиррола к действию кислых агентов?
21. Перечислите реакции, характеризующие ароматические свойства тиофена.
22. Как объяснить большую реакционную способность  $\alpha$ -положений в ядрах тиофена, фурана и пиррола по сравнению с  $\beta$ -положениями?
23. В какое положение будет вступать заместитель в следующих реакциях замещения в ряду фурана:



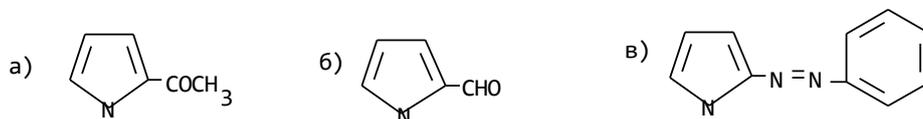
24. Для 5-метил-2-фуранкарбальдегида напишите реакции
  - а) окисления
  - б) восстановления
  - в) с анилином
  - г) с конц. раствором KOH
25. Предложите способ отделения тиофена от бензола.
26. Получите из фурана следующие соединения:



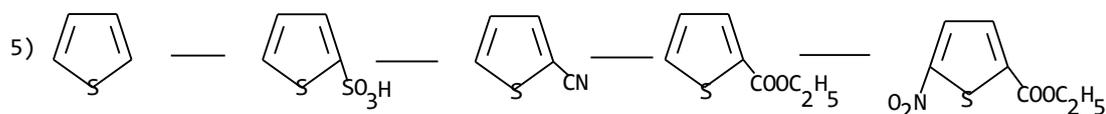
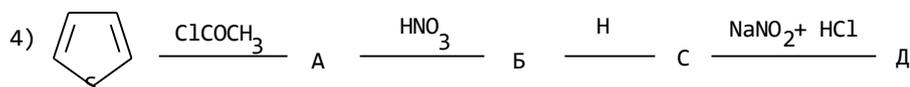
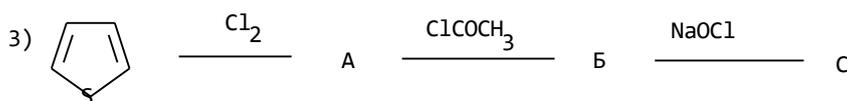
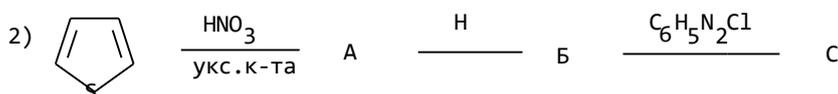
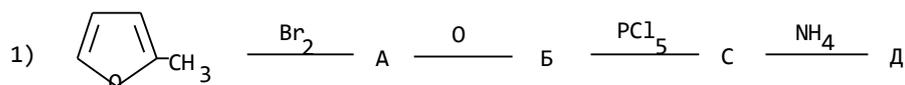
27. Из тиофена получите следующие соединения:



28. С помощью каких реакций пиррол можно превратить в следующие соединения:



29. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов.



30. Предложите схемы получения

а) метилового эфира пиррол-2-карбоновой кислоты из пиррола

б) 2-ацетил-5-нитрофурана из фурана

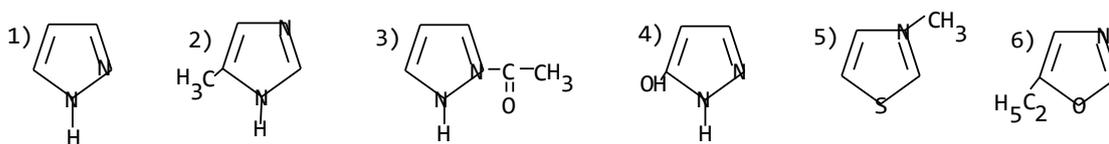
31. Напишите схему реакции сульфирования и нитрования фурана и объясните условия проведения реакции.

32. Какие вещества можно получить из  $\alpha$ -метилтиофена в результате реакции электрофильного замещения?

33. Как избежать разрушающего действия кислоты при проведении сульфирования пиррола?
34. Из тиофена реакцией алкилирования получите  $\alpha$ -изопропилтиофен.
35. Получите из пиррола  $\alpha$ -этилпирролидон.
36. Какими структурными особенностями обусловлен ароматический характер фурана, пиррола и тиофена?
37. Сохраняется ли ароматический характер пиррола, фурана в кислой среде?
38. Напишите реакции гидрирования фурана, пиррола, тиофена.
39. Напишите взаимодействие фурана с малеиновым ангидридом.
40. Приведите схему синтеза фурацелина из фурфурола.
41. Напишите реакции, подтверждающие наличие альдегидной группы в молекуле фурфурола.
42. Напишите схемы реакции фурфурола со следующими реагентами: а)  $\text{NaHSO}_3$ , б) гидразином. Какими реакциями можно доказать наличие альдегидной группы в молекуле фурфурола.
43. Электронное строение фурфурола.
44. Предскажите, к каким системам  $\pi$ -избыточными или  $\pi$ -недостаточными относится фурфурол? Сравните растворимости фурфурола, фурана и бензола.
45. Относится ли продукт реакции фурфурола с кислотой к ароматическим системам? Является ли фурфурол ацидофобным соединением, ответ поясните.

### Пятичленные ГЦС с двумя гетероатомами.

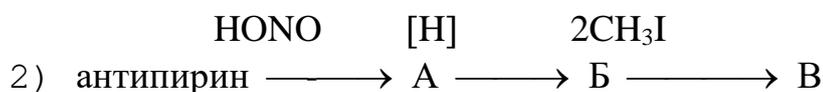
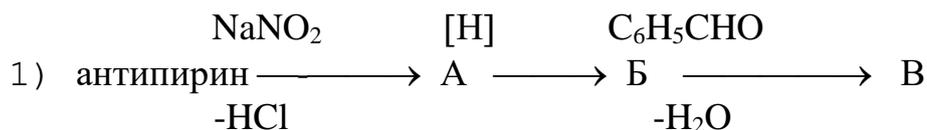
1. Напишите структурные формулы соединения: а) 4-аминопиразол, б) 2,4-диметилтиазол, в) имидазол-4-сульфо кислота, г) 4-нитро-5-метилоксазол.
2. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) 1,2-дiazол, 2) 1,3-тиазол, 3) 1,2-оксазол, 4) 2,3-диметил-1-фенилпиразолон-5.
3. Назовите приведенные соединения:



4. Получите пиразол присоединением диазометана к ацетилену.
5. Получите имидазол, используя 1,2-дикарбонильное соединение аммиака и альдегида.

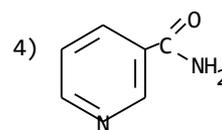
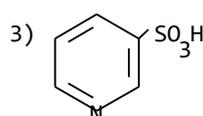
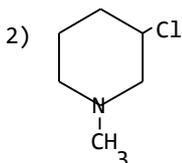
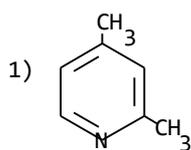
6. Получите тиазол из  $\alpha$ -галогенозамещенных карбонильных соединений с амидами тиокислот.
7. Приведите электронное строение пиразола, имидазола, тиазола и оксазола. Укажите пиридиновый и пиррольные азоты. Критерия ароматичности.
8. Укажите какие из нижеприведенных ГЦС обладают ароматичностью: 1) пиразол, 2) бензимидазол, 3) тиазол, 4) пиразолидин, 5) 2-пиразолин.
9. Объясните кислотно-основные свойства пиразола.
10. Сравните кислотные и основные свойства имидазола и бензимидазола. Ответ поясните. Приведите схему таутомерных превращений бензимидазола.
11. Какой атом азота в молекуле 1-фенил-2,3-диметилпиразолона-5 будет протонироваться в первую очередь при действии кислот? Напишите строение полученного катиона пиразолия.
12. Объясните причины появления прототропной (азольной) таутомерии.
13. На примере имидазола объясните образование ассоциатов.
14. Напишите таутомерные формы пиразолона-5. В основе каких лекарственных препаратов лежит структура пиразолона-5.
15. Объясните, какое влияние на химические свойства оказывает атом пиридинового типа в молекуле пиразола и имидазола.
16. Приведите схемы реакции, подтверждающие амфотерный характер имидазола, пиразола.
17. Объясните, почему имидазол и пиразол в отличие от пиррола можно сульфировать и нитровать в сильноокислой среде.
18. Пиразолон-5. Получения, таутомерные превращения.
19. Сравните кислотные свойства имидазола и пиррола. Напишите схему реакций, доказывающие кислотные свойства.
20. Напишите схемы реакции пиррола, пиразола и имидазола с металлическим калием и с амидом натрия.
21. Приведите схемы реакций, подтверждающие амфотерный характер имидазола, пиразола.
22. Напишите реакцию взаимодействия иодистого этила с пиразолом.
23. Напишите реакцию ацилирования пиразола.
24. Напишите реакции нитрования и сульфирования пиразола.
25. Напишите реакции восстановления пиразола с:  
а) водородом в момент выделения ( $C_2H_5OH + Na$ ),  
б) гидрированием в присутствии катализатора.
26. Из ацетоуксусного эфира получите 3-метил-1-фенилпиразолон-5.
27. Напишите таутомерные формы 3-метил-(фенил)пиразолона-5.
28. Из антипирина синтезируйте амидопирин.

29. Напишите реакции алкилирования и ацилирования имидазола.
30. Напишите уравнения возможных реакций пиразола и имидазола со следующими реагентами 1) HCl, 2) KOH, 3) CH<sub>3</sub>I, 4) CH<sub>3</sub>COCl, 5) конц. HNO<sub>3</sub>, 6) H<sub>2</sub>. Назовите продукты.
31. Напишите схемы реакций 4-метилтиазола со следующими реагентами: 1)HCl, 2)CH<sub>3</sub>I, 3)NaNH<sub>2</sub>, 4)конц. HNO<sub>3</sub>, 5) CH<sub>3</sub>COOH Назовите продукты.
32. Осуществите следующие превращения:



### Шестичленные ГЦС с одним атомом.

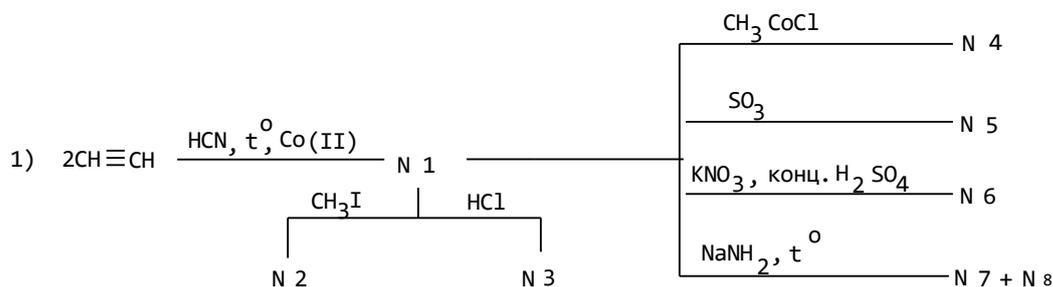
- Напишите формулы строения следующих соединений: а) 2-аминопиридин б) пиридинсульфокислота, в) 5-изохинолинол, г) γ-пиколин.
- Напишите структурные формулы: а) γ-метилпиридина, б) 5-винил-2-метил-пиридина, в) 2-метилхинолина, г) N-ацетилпиридинийхлорид.
- Назовите следующие ГЦС:



- Получите пиридин а) из ацетальдегида, б) ацетилен и HCN .
- Получите хинолин по методу Скроуна.
- Электронное строение пиридина. Ароматичность и ее критерии. Правило Хюккеля. π-недостаточные системы.
- Электронное строение пиррольного и пиридинового азота. Сравнение основных свойств пиррола и пиридина.
- Расположите следующие соединения в порядке уменьшения основности: а) пиридин, б) фуран, в) хинолин, г) акридин.
- Отметьте сходство и различие в строении, свойства пиридина и бензола. Приведите примеры реакции.

10. Отметьте сходства и различия в химических свойствах бензола и пиридина. Объясните, почему пиридин не вступает в реакцию алкилирования и ацилирования по Фриделю-Крафтсу.
11. Напишите реакции пиридина с кислотами.
12. Сравните реакционную способность пиррола и пиридина. Объясните различное отношение циклов к действию минеральных кислот.
13. Пиридинсульфотриоксид магний - сульфирующий реагент при сульфировании ацидофобных реагентов. Приведите реакцию получения этого вещества.
14. Приведите реакции пиридина с алки- и ацилгалогенидами.
15. Напишите реакции бромирования, нитрования и сульфирования пиридина. Укажите условия реакции, а также дезактивации пиридинового цикла в случае с протонными реагентами.
16. Реакции Чичибабина А.Е. Реакции нуклеофильного замещения.
17. Приведите схемы получения  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -гидроксипиридинов из пиридина. Напишите возможные таутомерные превращения гидроксипиридинов.
18. Приведите схемы получения  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -аминопиридинов из пиридина. Напишите возможные таутомерные превращения аминопиридинов.
19. Охарактеризуйте основные центры в молекулах аминопиридинов. Напишите схемы взаимодействия  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -аминопиридинов со следующими реагентами: 1) хлороводородная кислота, 2) йодметан, 3) ацетилхлорид. Назовите продукты реакций.
20. Напишите реакции частичного и полного восстановления пиридина. Укажите условия.
21. Напишите реакции окисления пиридина и его алкилпроизводных.
22. Напишите реакции образования N-оксида пиридина.
23. Пиколины ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Переход к кислотам.
24. Расположите следующие пиридинкарбоновые кислоты по возрастанию кислотных свойств:
  - а) никотиновая ( $pK_a=2,07$ ),      б) пиколиновая ( $pK_a= 1,50$ ),
  - в) бензойная ( $pK_a= 4,17$ ),      г) изоникотиновая ( $pK_a= 1,80$ ).
25. Из  $\beta$ -николина получите никотинамил (Витамин РР).
26. Из  $\beta$ -николина получите N,N-диэтиламин никотиновой кислоты (кордиамин).
27. Приведите схему получения изониазида (гидрозид изоникотиновой кислоты)
28. Приведите схему получения фтивозида.
29. Напишите схемы реакций никотиновой кислоты со следующими реагентами: 1) HCl, 2) CH<sub>3</sub>I, 3) CH<sub>3</sub>COCl, 4) NaOH (H<sub>2</sub>O), 5) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (H<sup>+</sup>), 6) SOCl<sub>2</sub>, 7) NH<sub>3</sub>, 8) t<sup>0</sup>, OH<sup>-</sup>. Назовите продукты.

30. Напишите уравнения реакций, позволяющие осуществить следующие схемы химических превращений:



Назовите продукты.

### Шестичленные ГЦС с двумя гетероатомами.

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

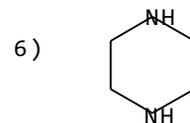
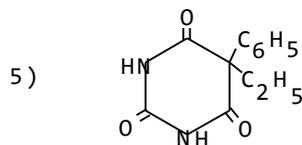
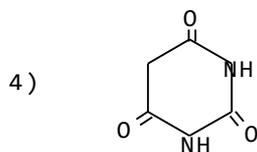
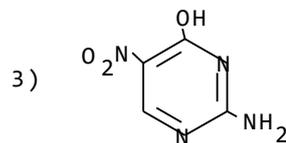
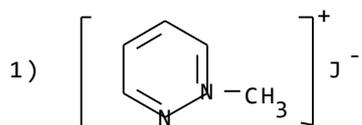
- а) 1,2-дiazин, б) 2,4,6-тригидропириимидин, в) N-оксидпиразина, г) пиперазин, д) урацил, е) цистозин

2. Напишите схемы получения

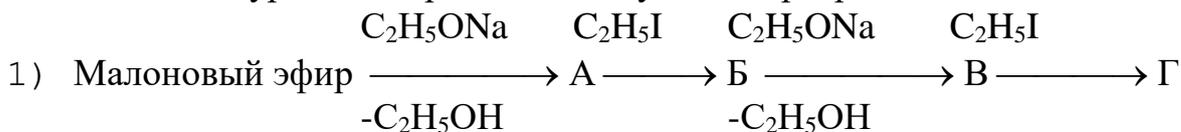
а) пириимидина из малонового эфира и мочевины

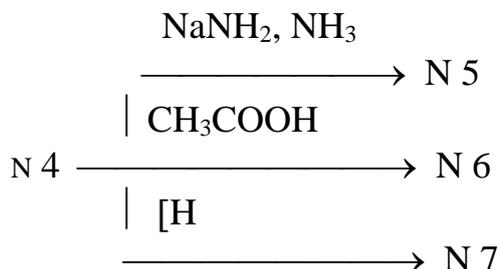
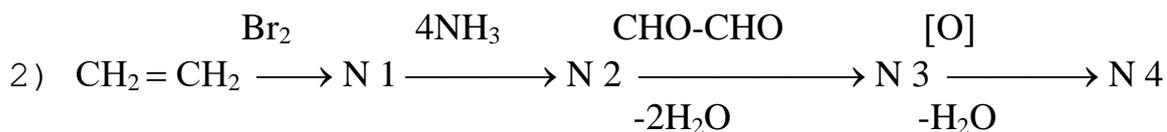
б) пиразина из этилендиамина и глиоксаля

3. Назовите приведенные соединения:



4. Напишите уравнения реакций следующих превращений:

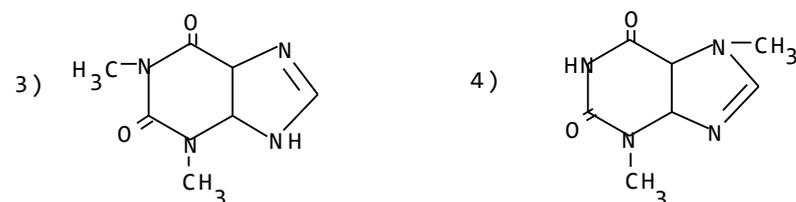
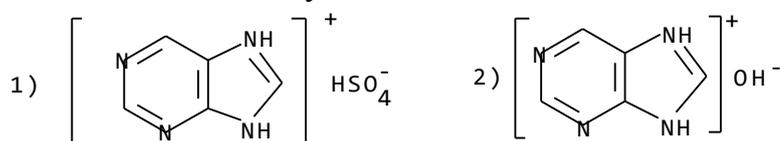




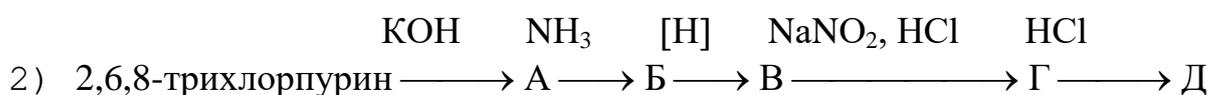
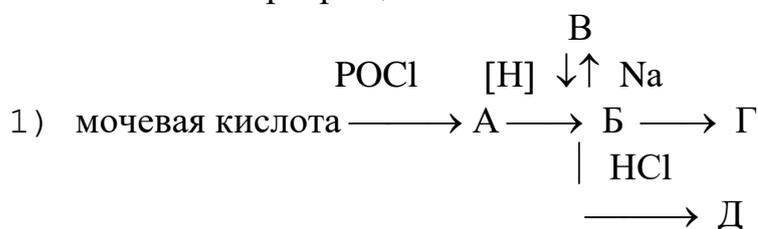
- Охарактеризуйте электронное строение пиридазина, пиримидина и пиазина. Объясните почему эти соединения, несмотря на наличие двух основных центров, образуют соли только с одним эквивалентом кислоты.
- Расположите в ряд по убыванию основности, если  $pK_a$  пиридазина - 2,33, пиримидина - 1,3 и пиазина - 0,6. Ответ поясните.
- Сравните реакционную способность пиримидина и пиридина в реакциях  $S_E$  и  $S_N$ . Напишите реакции.
- Наличие каких электронодонорных заместителей в молекуле пиримидина способствует протеканию реакции  $S_E$ . Напишите схему нитрования 2-амино-гидрокси-пиримидина и бромирование 2-аминопиримидина.
- Напишите схемы таутомерных превращений урацила, тимина и цитозина. Назовите вид таутомерии.

### Конденсированные ГЦС.

- Напишите структурные формулы следующих соединений: гипоксонтин, ксонтин, мочева кислота, аденин, гуанин, теофиллин, теобронин, кофеин.
- Назовите следующие соединения:



3. Охарактеризуйте электронное строение пурина.
4. Напишите схему реакции, подтверждающую амфотерный характер пурина.
5. Приведите схемы таутомерных превращений ксантина, гипоксантина.
6. С помощью каких реакций можно доказать амфотерный характер ксантина и гипоксантина.
7. Объясните, почему мочевая кислота двухосновная, а не трехосновная. Напишите схемы получения солей мочевой кислоты.
8. Напишите схемы химических превращений, позволяющих превратить мочевую кислоту в пурин и аденин в гипоксантин.
9. Приведите схемы реакций, подтверждающих амфотерный характер теофиллина, теобромина.
10. Напишите уравнения реакции, позволяющие осуществить следующие химические превращения:



### Алколоиды

1. Напишите структурные формулы: а) 3,7-диметилксантин, б) 2,6-диокси-1,5,7-триметилпурин, в) 3-( $\alpha$ -пиперидил)-пиридин.
2. Напишите структурные формулы: а) пиперидина, б) хинолина, в) изохинолина, г) пурина, д) тропана, е) индола.
3. Какие соединения называется алкалоидами. Методы выделения из растительного сырья.
4. Объясните почему алкалоиды проявляют основные свойства. Как можно выделить свободное основание алкалоида?
5. Напишите схему взаимодействия никотина с соляной кислотой.
6. Напишите структурную формулу морфина. Укажите какие гетероциклы составляют основу мезина.
7. Получите из морфина кодеин, как можно отличить эти вещества?
8. Напишите схемы реакции хинина с 1)  $\text{KCl}$ , 2) изб.  $\text{HCl}$ , 3)  $\text{Br}_2 (\text{CCl}_4)$ .
9. Напишите схему взаимодействия атропина с  $\text{HCl}$ .
10. Напишите схему кислотного гидролиза кокаина. Назовите продукты.
11. **Самостоятельная работа:** Студент самостоятельно отвечает на вопросы индивидуальных билетов по заданной теме.

12. **Задание на следующее занятие:**

Углеводы. Моносахариды.

II. Опыты 146-156 на стр. 380.

Упр. 1, 2, 20 на стр. 377.

9. **Литература:** I. т. 3, стр. 126-150.

IV. стр. 351-378.

VII. стр. 236-247.

### ЗАНЯТИЕ 13

1. **Тема:** Углеводы. Моносахариды.

2. **Продолжительность:** 4 часа.

3. **Цель занятия:** Сформировать знания стереохимического строения, таутомерных форм и закономерностей реакционной способности моносахаридов.

4. **Целевые задачи:** к концу занятия студент должен:

- Знать классификацию моносахаридов.
- Объяснять понятия эпимер, аномер.
- Писать таутомерные превращения и объяснять явление мутаротации.
- Объяснять правила перехода от проекционных формул Колли-Толленса к формулам Хеуорса.
- Демонстрировать знания реакционной способности моносахаридов.
- Уметь проводить качественные реакции.

5. **Исходный уровень знаний.**

- Энантиомеры. Диастереомеры.
- Относительная конфигурация. D- и L-стереохимические ряды.
- Получение, строение и гидролиз полуацеталей и ацеталей.
- Окисление и восстановление спиртов, альдегидов и кетонов.
- Реакции присоединения и присоединения-отщепления альдегидов и кетонов.

6. **Основные учебные вопросы.**

6.1. Проверка домашнего задания.

6.2. Классификация углеводов. Классификация моносахаридов (по характеру карбонильной группы, по числу атомов углерода в цепи).

6.3. Стереои́зомерия моноз. Проекционные формулы Фишера. Отнесение к D-, L- стереохимическому ряду.

6.4. Энантиомеры, диастереомеры, эпимеры. Общность и различие свойств.

6.5. Циклическое строение моносахаридов. Циклические полуацетали. Формулы Колли -Толленса.

- Правила перехода от проекционных формул Колли -Толленса к формулам Хеуорса.
  - Аномеры, различие свойств.
- 6.6. Мономеры - равновесная система из пяти таутомерных форм (на примере моносахаридов, перечисленных в пункте 7.7). Явление мутаротации.
- 6.7. Химические свойства.
- Превращение моносахаридов в растворах под влиянием кислот и оснований.
  - Дегидратация пентоз и гексоз в кислой среде. Реакция Селиванова.
  - Эпимеризация в щелочной среде.
  - Окислительно-восстановительные реакции.
  - Окисление в щелочной среде (действие реактива Толленса, Фелинга, гидроксида меди).
  - Окисление бромной водой с образованием гликоновых кислот.
  - Окисление разбавленной азотной кислотой с образованием гликаровых кислот.
  - Образование уроновых кислот.
  - Восстановление.
  - Реакции полуацетального гидроксила. Образование гликозидов. О-, N-, S-гликозиды, их свойства как ацеталей.
  - Реакции спиртовых групп.
  - Образование простых эфиров.
  - Образование сложных эфиров органических и неорганических кислот.
  - Взаимодействие с гидроксидом меди при комнатной температуре.
  - Реакции присоединения и присоединения-отщепления по карбонильной группе.
  - Образование оксинитрилов.
  - Взаимодействие с гидроксиламином, фенилгидразином (образование оксимов, фенилгидразонов, озазонов).

## **7. Самостоятельная работа.**

- Значение углеводов. Распространение в природе.
- Способы получения моносахаридов.
- Физические свойства.
- Аскорбиновая кислота - лактон-2-кето-L-гулоновой кислоты. Кислотные свойства.
- Конформации моносахаридов.
- Брожение сахаров.

- Отдельные представители: глюкоза, манноза, галактоза, ксилоза, арабиноза, 2-дезоксид-рибоза, рибоза, фруктоза, сорбоза, ксилит, дульцит, маннит, сорбит, 2-амино-2-дезоксид-глюкоза, нейраминная кислота.
  - Биологическая роль D-глюкуроновой кислоты. Аскорбиновая кислота, глюконат кальция, ксилит, сорбит, использование в медицине.
8. **Экспериментальная часть:**  
II. Опыты 146-156 на стр. 380.  
Упр. 1, 2, 20 на стр. 377.
  9. **Контроль** и оценка преподавателем результатов усвоения темы.
  10. **Задание на следующее занятие:**  
Полисахариды.  
II. Опыты 157-161 на стр. 389.  
Упр. 1, 2, 16 на стр. 387.
  11. **Демонстрация:** таблицы, модели, слайды, мультимедиа.
  12. **Литература:** I. т. 3, стр. 151-164.  
IV. стр. 378-400.  
VII. стр. 247-258.

## ЗАНЯТИЕ 14

1. **Тема:** Полисахариды.
2. **Продолжительность:** 4 часа.
3. **Цель занятия:** Сформировать знания принципов строения, таутомерных форм дисахаридов и закономерностей реакционной способности ди- и полисахаридов.
4. **Целевые задачи:** к концу занятия студент должен:
  - Знать классификацию дисахаридов.
  - Называть дисахариды по систематической номенклатуре.
  - Писать таутомерные превращения восстанавливающих дисахаридов.
  - Демонстрировать знание реакционной способности ди- и полисахаридов.
  - Уметь проводить качественные реакции.
5. **Исходный уровень знаний.**
  - Таутомерия моносахаридов.
  - Химические свойства моносахаридов и их производных.
6. **Основные учебные вопросы.**
  - 6.1. Проверка домашнего задания.
  - 6.2. Классификация, номенклатура олиго- и полисахаридов.

- 6.3. Общие химические свойства восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов.
- Гидролиз лактозы, целлобиозы, мальтозы, сахарозы. Инверсия, инвертный сахар.
  - Применение исчерпывающего алкилирования метилйодидом или диметилсульфатом с последующим гидролизом перметилата в анализе структуры олигосахаридов.
  - Ацилирование.
  - Взаимодействие с гидроксидом меди (11) на холоду.
- 6.4. Химические свойства восстанавливающих дисахаридов.
- Цикло-оксотаутомерия лактозы, целлобиозы, мальтозы. Явление мутаротации.
  - Реакции окисления бромной водой, раствором Фелинга, реактивом Толленса, гидроксидом меди (11) при нагревании.
  - Реакции присоединения (с водородом, циановодородом и др.).
  - Реакции присоединения-отщепления с гидроксиламином, фенилгидразином. Образование озазонов.
- 6.5. Полисахариды.
- Крахмал, составные части крахмала (амилоза, амилопектин). Гликоген. Химические свойства крахмала (реакции исчерпывающего метилирования, ацетилирования). Ступенчатый гидролиз крахмала.
  - Клетчатка (целлюлоза).
  - Действие щелочи на целлюлозу.
  - Получение сложных эфиров с азотной кислотой, уксусным ангидридом. Получение ксантогената целлюлозы.
  - Получение карбоксиметилцеллюлозы, диэтиламиноэтил-целлюлозы.
7. **Самостоятельная работа.**
- Физические свойства ди- и полисахаридов.
  - Гомополисахариды: декстраны, пектиновые вещества.
  - Гетерополисахариды: гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты, мукополисахариды. Гепарин.
  - Применение простых и сложных эфиров целлюлозы.
8. **Экспериментальная часть:**  
 II. Опыты 157-161 на стр. 389.  
 Упр. 1, 2, 16 на стр. 387.
9. **Контроль** и оценка преподавателем результатов усвоения темы.
10. **Задание на следующее занятие:**  
 Углеводы. Моно-, ди-, полисахариды (Коллоквиум 6).
11. **Литература:** I. т. 3, стр. 196-233,  
 IV. стр. 349-400.  
 VII. стр. 236-258.

## ЗАНЯТИЕ 15

1. **Тема:** Углеводы. Моно-, ди-, полисахариды (Коллоквиум 6).
2. **Продолжительность:** 4 часа.
3. **Цель занятия:** Проверить уровень знаний студентов от реакционной способности моно-, ди-, полисахаридов во взаимосвязи с их строением.
4. **Целевые задачи:** к концу занятия студент должен сдать письменную работу по вопросам коллоквиума 6.
5. **Исходный уровень знаний:**
  - Классификация углеводов. Классификация моносахаридов (по характеру карбонильной группы, по числу атомов углерода в цепи).
  - Стереоизомерия моноз. Проекционные формулы Фишера. Отнесение к D-, L- стереохимическому ряду.
  - Циклическое строение моносахаридов. Циклические полуацетали. Формулы Колли-Толленса.
  - Явление мутаротации, химические свойства моносахарид.
  - Способы получения моносахаридов.
  - Классификация, номенклатура олиго- и полисахаридов.
  - Общие химические свойства восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов.
  - Химические свойства восстанавливающих дисахаридов.
  - Крахмал, составные части крахмала (амилоза, амилопектин). Гликоген. Химические свойства крахмала (реакции исчерпывающего метилирования, ацетилирования). Ступенчатый гидролиз крахмала.
  - Клетчатка (целлюлоза).
  - Гомополисахариды: декстраны, пектиновые вещества.
  - Гетерополисахариды: гиалуроновая кислота, хондроитинсульфаты, мукополисахариды. Гепарин.
6. **Основные учебные вопросы:**

**Моносахариды.**

  1. Моносахариды. Классификация (по характеру карбонильной группы, по числу атомов углерода в цепи, с учетом обоих признаков).
  2. Какие моносахариды относятся к дезоксисахарам? Приведите пример и укажите, в каких биологически важных соединениях встречаются дезоксисахара?
  3. С помощью какой реакции была установлена нормальная углеродная цепь альдогексоз?
  4. Дайте определение понятию асимметрический атом углерода. Сколько асимметрических атомов углерода имеется у глюкозы, фруктозы, галактозы, рибозы, 2-дезоксирибозы, маннозы.

5. Напишите проекционные формулы Фишера энантиомеров глюкозы, галактозы, маннозы, сорбозы, фруктозы, ксилозы, арабинозы, рибозы, 2-дезоксирибозы и отнесите к D-, L-стереохимическому ряду. Объясните, как определяется принадлежность моносахаридов к D-, L-стереохимическому ряду.
6. Дайте определение энантиомеров на примере D- и L-галактопиранозы. Напишите проекционные формулы D- и L-глицеринового альдегида.
7. Дайте определение понятиям: энантиомеры, диастереомеры и эпимеры на примере D- и L-глюкозы, D-маннозы, D-галактозы. Охарактеризуйте общность и различие свойств энантиомеров, диастереомеров, эпимеров.
8. Напишите формулы известных Вам моносахаридов, являющихся эпимерами D-рибозы, L-ксилозы, D-глюкозы, L-глюкозы, L-сорбозы.
9. Напишите формулу эпимера D-глюкозы по C-5. К какому стереохимическому ряду относится это соединение? Дайте определение понятию: эпимер.
10. Сколько асимметрических атомов углерода имеется в циклической форме альдогексозы?
11. Сколько стереоизомеров возможно у альдопентоз, альдогексоз, кетогексоз (таутомеры не учитывать)?
12. Какие экспериментальные данные противоречат существованию глюкозы только в открытой форме?
13. Изобразите  $\beta$ -D-галактопиранозу и  $\beta$ -D-ксилопиранозу формулами Хеуорса с приведением правил перехода к ним от формул Колли-Толленса. Дайте определение понятию: аномеры. Отличаются ли аномеры химическими и физическими свойствами?
14. У каких атомов углерода в молекуле сорбозы положение заместителей определяет отношение к  $\alpha$ - или  $\beta$ -аномеру?
15. Дайте определение понятию: диастереомеры. Приведите примеры диастереомеров  $\beta$ -D-глюкопиранозы.
16. Дайте определение понятию: таутомерия. Какие виды таутомерных превращений Вы знаете? На основе знания механизма реакции нуклеофильного присоединения объясните цикло-оксотаутомерию моносахаридов. Какие функциональные группы имеются в открытой и циклической форме моносахаридов?
17. Напишите все возможные таутомерные формы глюкозы, маннозы, галактозы, фруктозы, сорбозы, ксилозы, арабинозы, рибозы, 2-дезоксирибозы, 5-O-метил- $\beta$ -D-фруктопиранозы, 3-O-метил- $\beta$ -D-глюкопиранозы, 4-O-метил- $\beta$ -D-галактопиранозы, 2,3,4,6-тетра-O-метил- $\beta$ -D-глюкопиранозы, 2,3,6-три-O-метил- $\beta$ -D-галактопиранозы в виде формул Хеуорса.

18. L-Рамноза (6-дезоксид-манноза) входит в состав многих растительных гликозидов. Приведите структуры пиранозных форм L-рамнозы и наиболее устойчивую конформацию - L-рамнопиранозы.
19. Какое из соединений способно образовать три таутомерные формы: а)  $\alpha$ -метилглюкопиранозид, б) 1,4-ди-О-ацетил- $\beta$ -Д-глюкопираноза, в) пента-О-ацетил- $\beta$ -Д-маннопираноза, г) 4-О-метил- $\beta$ -Д-глюкопираноза? Напишите.
20. Сопоставьте оптическую активность пяти таутомерных форм галактозы. Объясните явления мутаротации.
21. Каким образом можно экспериментально обнаружить таутомерные превращения, протекающие в свежеприготовленных растворах моносахаридов?
22. Будут ли происходить какие-либо изменения при растворении D-арабинозы в воде? Какие именно? Объясните.
23. Являются ли изомерами следующие пары соединений? Для изомерных пар соединений укажите тип и вид изомерии. В случае стереоизомеров напишите их проекционные формулы, укажите общность и различие свойств.
- а) D-глюкоза и D-фруктоза, б) D-галактоза и D-манноза,  
в) L-глюкоза и L-галактоза, г) D-ксилоза и L-ксилоза,  
д)  $\beta$ -D-галактопираноза и  $\beta$ -D-галактопираноза,  
е) D-рибоза и 2-дезоксидрибоза, ж) D-галактоза и L-ксилоза.
24. Какое строение имеют моносахариды в твердом состоянии?
25. Что является причиной явления мутаротации?
26. Будут ли аномерные формы D-галактопиранозы обладать равным по величине, но противоположным по знаку удельным вращением? Ответ объясните. Напишите схему таутомерного превращения  $\beta$ -Д-галактопиранозы.
27. Метил- $\beta$ -Д-глюкопиранозид имеет величину удельного вращения +158. Можно ли, используя эту константу, установить величину удельного вращения для таких изомеров, как метил- $\beta$ -Д-глюкопиранозид, метил- $\beta$ -Д-глюкофуранозид, метил- $\beta$ -Д-глюкопиранозид? Для обоснования ответа приведите формулы соответствующих соединений.
28. Какие функциональные группы имеются в открытой и циклической формах моносахаридов?
29. Что обуславливает сложность и многообразие химических свойств моносахаридов?
30. Какая реакция позволяет отличить гексозы от пентоз? Напишите реакцию получения фурфурола из пентоз и 5-гидроксиметил-фурфурола из гексоз.

31. Напишите качественную реакцию (реакцию Селиванова), с помощью которой можно отличить фруктозу от глюкозы.
32. Напишите изменения, происходящие при растворении моносахаридов в слабощелочной среде при комнатной температуре (на примере маннозы, глюкозы, фруктозы).
33. Напишите изомеризацию в щелочной среде  $\alpha$ -галактозы.
34. Что происходит при нагревании щелочных растворов моносахаридов?
35. Напишите реакцию альдозы с реактивом Толленса. Какие свойства альдоз демонстрирует эта реакция?
36. Хотя кетоны не дают положительной реакции серебряного зеркала,  $\beta$ -D-фруктоза (L-фруктоза, L-сорбоза, D-сорбоза) взаимодействует с реактивом Толленса. Для объяснения этого факта приведите схемы соответствующих превращений кетоз.
37. Напишите реакцию альдозы с реактивом Фелинга.
38. Напишите восстановление гидроксида диамминсеребра  $\alpha$ -маннозой и  $\alpha$ -сорбозой. Какие свойства моносахариды проявляют в этой реакции? Что такое реактив Толленса?
39. Напишите восстановление гидроксида меди (II) D-глюкозой и L-рибозой. Эта реакция называется пробой Троммера и используется для открытия и количественного определения моносахаридов в растворах, в том числе и биологических жидкостей. Какие свойства моносахариды проявляют в этой реакции?
40. Какая функциональная группа гексозы обуславливает ее восстановительные свойства?
41. Почему D-фруктоза, в молекуле которой не имеется альдегидной группы, так же, как и глюкоза, дает положительную пробу Троммера? Объясните. Напишите соответствующие реакции. Для чего применяется проба Троммера?
42. Окисление глюкозы бромной водой идет с высоким выходом. Фруктоза реагирует с бромной водой гораздо медленнее, чем глюкоза, поэтому с помощью этой реакции можно отличить кетозы от альдоз. Объясните различную реакционную способность при окислении бромной водой. Какие соединения образуются в результате этой реакции?
43. При окислении глюкозы бромной водой глюконовая кислота образуется в виде циклического соединения. Напишите схему превращения открытой формы глюконовой кислоты в циклическую и укажите, по какому механизму оно протекает. Относится ли этот процесс к таутомерным превращениям?
44. Напишите окисление альдоз разбавленной азотной кислотой. Назовите полученные соединения.

45. Напишите схему получения глюкуроновой кислоты из глюкозы. Укажите биологическую роль уроновых кислот.
46. Приведите примеры «кислых» моносахаридов. Какие из них способны подвергаться таутомерным превращениям?
47. В какой среде реакции окисления моносахаридов сопровождаются разрушением углеродной цепи? Приведите схемы реакций.
48. В какой среде при реакциях окисления сохраняется углеродный скелет? Приведите схемы реакций.
49. Каким способом можно в одну стадию превратить уроновые кислоты в альдоновые? Напишите схему получения D-глюконовой кислоты из соответствующей уроновой кислоты.
50. Эмиль Фишер в 1891 году установил конфигурации D-глюкозы, D-маннозы и D-фруктозы. В процессе работы он ставил и решал следующие вопросы: обладают ли оптической активностью продукты окисления D-арабинозы, D-ксилозы, D-рибозы, D-глюкозы, D-маннозы, D-галактозы азотной кислотой? Ответьте на эти вопросы.
51. Как, используя поляриметрический контроль и единственное химическое превращение - нагревание с азотной кислотой, отличить D-галактозу от D-глюкозы? Можно ли этим способом отличить D-галактозу от  $\beta$ -L-галактозы, L-ксилозы, D-рибозы? Ответ подтвердите схемами реакций.
52. Напишите реакции восстановления D-глюкозы, D-ксилозы, D-фруктозы, D-маннозы. Какие из полученных соединений обладают оптической активностью? Назовите полученные соединения и укажите область их применения.
53. Заменитель сахара сорбит (более точное название D-глюцит) может быть получен путем восстановления нескольких гексоз. Приведите реакции восстановления соответствующих моносахаридов. Какой моносахарид рациональнее использовать для получения сорбита?
54. Напишите реакции получения изопропилгликозидов из  $\beta$ -D-маннопиранозы и 2-дезоксид-D-глюкофуранозы. В условиях какого катализа протекает эта реакция? Укажите механизм реакции. Какая новая функциональная группа образуется при этой реакции? Способны ли полученные соединения мутаротировать?
55. Какие функциональные группы содержит этил- $\beta$ -D-глюкопиранозид? Напишите реакцию гидролиза.
56. O-, N-, S-, C-гликозиды.
57. Какие реакции по гидроксильным группам возможны для моносахаридов?
58. Какой качественной реакцией можно доказать наличие диольного фрагмента в молекуле глюкозы?

59. Напишите реакции моносахаридов с гидроксидом меди при комнатной температуре.
60. Изучая взаимодействие D-глюкозы с метанолом в кислой среде, Э.Фишер получил и выделил  $\alpha$ - и  $\beta$ -метил-D-глюкопиранозиды. Наряду с этими веществами им была выделена в небольшом количестве смесь еще двух веществ, названная в то время  $\gamma$ -гликозидом. Какую структуру имеют эти побочные вещества?
61. Объясните, почему с избытком уксусного ангидрида взаимодействуют все гидроксильные группы молекулы моносахарида, а с избытком метанола - только одна. Как будут относиться к кислотному и щелочному гидролизу полученные соединения? Ответ на поставленные вопросы приведите на примере  $\alpha$ -маннозы.
62. Какие функциональные группы моносахарида взаимодействуют с избытком метилйодида или диметилсульфатом в присутствии основания и с избытком метанола в кислой среде? Одинаковые ли вещества получатся в результате кислотного гидролиза продуктов упомянутых выше реакций?
63. Хлоруксусная кислота в зависимости от условий может взаимодействовать с моносахаридом с участием двух реакционных центров в ее молекуле. Выделите эти центры и напишите схемы полученных простых и сложных эфиров хлоруксусной кислоты с моносахаридом.
64. Напишите реакцию ацилирования моносахаридов ангидридами кислот с последующим гидролизом продукта реакции.
65. Напишите реакцию образования оксинитрилов моносахаридов. Для чего используется эта реакция?
66. Напишите реакции моносахаридов с гидроксиламином.
67. Напишите реакцию моносахаридов с образованием озаона. С какой целью проводилась эта реакция ранее?
68. В процессе работы по установлению конфигурации глюкозы, Э.Фишер получил озаоны D-глюкозы, D-маннозы и D-фруктозы, которые оказались одним и тем же веществом. Напишите эти реакции. К какому мнению относительно конфигурации третьего, четвертого и пятого углеродных атомов этих соединений пришел Фишер?
69. Напишите реакцию образования озаонов D-глюкозы и D-маннозы. Сравните строение продуктов обеих реакций.
70. Напишите реакцию образования озаонов D-маннозы и D-фруктозы. Сравните строение продуктов обеих реакций.
71. Напишите спиртовое, маслянокислое и молочнокислое брожение глюкозы.
72. Аскорбиновая кислота. Строение. Кислотные свойства.

### Ди-, полисахариды.

1. Классификация, номенклатура дисахаридов.
2. Восстанавливающие (лактоза, мальтоза, целлобиоза, генциобиоза) и невосстанавливающие дисахариды (сахароза). Строение, номенклатура.
3. Приведите формулы и систематические названия дисахаридов.
4. Объясните различие в строении целлобиозы и мальтозы с приведением формул Хеуорса.
5. Сколько невосстанавливающих дисахаридов можно построить из двух остатков D-глюкопиранозы? Приведите строение трех-четырёх соединений и их систематические названия.
6. Сколько восстанавливающих дисахаридов можно построить из остатков двух различных моносахаридов в пиранозной форме (таутомерные формы не учитывать)? Приведите структуры двух или трех из них, дайте им систематические названия, используя остатки:
  - а) D-глюкозы и D-галактозы,      б) D-фруктозы и L-маннозы,
  - в) L-ксилозы и D-сорбозы,      г) D-арабинозы и L-глюкозы,
  - д) D-рибозы и D-ксилозы,      е) 2,2-дезоксид-рибозы и L-фруктозы.
7. Сколько невосстанавливающих дисахаридов можно построить из двух остатков:
  - а) D-глюкопиранозы и L-галактопиранозы,
  - б) D-маннопиранозы и D-фруктопиранозы,
  - в) L-сорбопиранозы и D-ксилофуранозы,
  - г) L-арабинофуранозы и D-рибофуранозы ?
 Приведите по одной структуре такого дисахариды из каждой группы и дайте систематическое название.
8. Сколько невосстанавливающих дисахаридов можно построить из двух остатков одного и того же моносахарида: D-глюкопиранозы,  $\beta$ -D-маннопиранозы, D-галактопиранозы, L-сорбофуранозы, D-фруктопиранозы, L-фруктофуранозы, L-арабинофуранозы, D-рибопиранозы, L-ксилофуранозы? Приведите по одной структуре такого дисахариды и дайте систематическое название.
9. Объясните наличие восстановительных свойств у лактозы в отличие от сахарозы.
10. Напишите реакции гидролиза лактозы, мальтозы, целлобиозы, генциобиозы, сахарозы. Почему гидролиз сахарозы называют инверсией? Что такое инвертный сахар?
11. Какими качественными реакциями можно установить отсутствие восстановительной способности у сахарозы?

12. Какие качественные реакции позволяют подтвердить наличие восстановительной способности лактозы, мальтозы, целлобиозы, генциобиозы ?
13. Напишите таутомерные превращения мальтозы, лактозы, целлобиозы, генциобиозы. Дайте систематическое название всем таутомерам. Объясните явление мутаротации.
14. Сколько таутомерных форм имеется у  $\alpha$ -генциобиозы?
15. Каким образом можно установить наличие таутомерных превращений в свежеприготовленных растворах мальтозы, целлобиозы, лактозы, генциобиозы ?
16. Амигдалин, содержащийся в горьком миндале, представляет собой гликозидгенциобиозы и гидроксилсодержащего соединения, образующегося в результате присоединения циановодорода к бензальдегиду. Приведите структуру амигдалина и схему его полного кислотного гидролиза.
17. Как отличить друг от друга приведенные ниже пары соединений, если имеются растворы сульфата меди, гидроксида натрия, хлороводорода? Ответ обоснуйте с приведением схем соответствующих реакций.
  - а) этиленгликоль, лактоза, сахароза,
  - б) глицерин, мальтоза, сахароза,
  - в) пропандиол-1,2, целлобиоза, сахароза,
  - г) бутандиол-2,3, генциобиоза, сахароза.
18. Напишите реакции исчерпывающего алкилирования сахарозы, мальтозы, целлобиозы, лактозы, генциобиозы с последующим гидролизом продукта реакции.
19. Напишите реакции ацилирования сахарозы, мальтозы, лактозы, целлобиозы, генциобиозы с последующим гидролизом продукта реакции.
20. Можно ли в анализе структуры ди- и полисахаридов методом метилирования заменить первую стадию (метилирование) на более простую экспериментальную процедуру - ацетилирование? Напишите схему превращений в предлагаемом видоизмененном варианте на примере мальтозы.
21. Важнейшим условием надежности метода метилирования является достижение полноты протекания реакции на первой стадии. На примере целлобиозы покажите, к каким ошибкам в анализе структуры приведет неполное метилирование дисахарида (например, сохранение гидроксила при третьем углеродном атоме в любом из остатков D-глюкозы).
22. При анализе методом метилирования олигосахарида токсинов микобактерий идентифицирован единственный продукт - 2,3,4,6-тетра-

- О-метил-D-глюкопираноза. Приведите возможные структуры исследуемого олигосахарида.
23. Объясните, почему метод синтеза гликозидов с использованием моносахарида и спирта в присутствии сухого хлороводорода не применим для получения гликозидов олигосахаридов. Какие продукты получатся при взаимодействии  $\alpha$ -лактозы с метанолом в присутствии хлороводорода вместо ожидаемых метиллактозидов? Напишите схему соответствующей реакции.
  24. Будут ли обладать восстановительными свойствами мальтоза и метил- $\beta$ -лактозид? Ответ подтвердите приведением схем соответствующих реакций.
  25. Можно ли различить методом метилирования с последующим гидролизом приведенные ниже пары соединений? Ответ поясните схемами. а) мальтоза и целлобиоза, б) лактоза и мальтоза, в) сахароза и генциобиоза.
  26. Последовательность моносахаридных звеньев в лактозе можно определить методом метилирования, но для этого необходимы стандарты - частично метилированные моносахариды. Предложите более простой способ решения этой задачи, когда в качестве свидетелей могут служить доступные моносахариды -  $\alpha$ -глюкоза и  $\alpha$ -галактоза.
  27. Напишите взаимодействие дисахаридов с гидроксидом меди на холоду.
  28. Напишите взаимодействие восстанавливающих дисахаридов с гидроксидом меди при нагревании.
  29. Напишите взаимодействие восстанавливающих дисахаридов с реактивом Толленса.
  30. Напишите взаимодействие восстанавливающих дисахаридов с циановодородом.
  31. Какие соединения из дисахаридов (лактоза, мальтоза, целлобиоза, генциобиоза, сахароза) вступают в реакцию с фенилгидразином с образованием оазона? Объясните Ваш выбор с приведением схем соответствующих реакций.
  32. Какой продукт образуется при окислении бромной водой мальтозы, лактозы, целлобиозы, генциобиозы?
  33. Какие продукты образуются при гидролизе продуктов окисления бромной водой лактозы, мальтозы, целлобиозы, генциобиозы?
  34. Напишите эпимеризацию в слабощелочной среде восстанавливающих дисахаридов.
  35. Дайте определение понятиям гомополисахариды, гетерополисахариды. Приведите примеры.
  36. Крахмал. Фракции крахмала. Ступенчатый гидролиз крахмала.
  37. Напишите строение амилозы и амилопектина.

38. Какие дисахариды образуются при частичном гидролизе амилозы и амилопектина?
39. О чем свидетельствует положительная проба Троммера с продуктами гидролиза крахмала? Можно ли на основании положительной пробы Троммера заключить, что продуктами гидролиза является глюкоза?
40. Можно ли отличить методом метилирования с последующим гидролизом амилозу и амилопектин? Ответ подтвердите приведением схем реакций
41. Какой дисахарид образуется при частичном гидролизе целлюлозы?
42. Объясните различие в строении целлюлозы и крахмала. Как различаются свойства крахмала и целлюлозы?
43. В чем растворяется целлюлоза?
44. Получение сложных эфиров клетчатки. Нитраты. Отношение к гидролизу. Коллоксилин, пироксилин.
45. Получение сложных эфиров целлюлозы. Ацетаты. Отношение к гидролизу. Применение.
46. Получение ксантогената целлюлозы. Применение.
47. Получение простых эфиров целлюлозы. Диэтиламиноэтилцеллюлоза. Отношение к гидролизу. Применение.
48. Получение простых эфиров целлюлозы. Карбоксиметилцеллюлоза. Отношение к гидролизу. Применение.
49. Какой моносахарид является структурным звеном пектиновых веществ?
50. Напишите схему строения полисахарида инулина, построенного в основном из остатков  $\beta$ -Д-фруктофуранозы, связанных в положении 1, 2.
51. Напишите схемы образования возможных полисахаридов, построенных из остатков: 1)  $\beta$ -Д-ксилопиранозы, 2)  $\beta$ -Д-галакто-пиранозы.
7. **Самостоятельная работа:** Студенты самостоятельно отвечают на вопросы индивидуальных билетов по данной теме.
8. **Задание на следующее занятие:**  
Синтез N-гликозида белого стрептоцида.  
II. стр.
9. **Литература:** I. т. 3, стр. 126-150.  
IV. стр. 351-378.

## ЗАНЯТИЕ 16

1. **Тема:** Синтез N-гликозида белого стрептоцида.
2. **Продолжительность:** 4 часа.

3. **Цель занятия:** Закрепить знания о реакционной способности гликозидов и способах их получения.
4. **Целевые задачи:** к концу занятия студент должен знать:
  - Основную химическую посуду, используемую при органическом синтезе и принципы её сборки.
  - Химическую реакцию, её механизм и условия протекания.
  - Методы идентификации органических веществ.
5. **Исходный уровень знаний:**
  - Углеводы. Моносахариды. Строение.
  - Реакционная способность моносахаридов.
  - Взаимодействие моносахаридов с гидроксилсодержащими соединениями (спиртами, фенолами).
  - Гликозиды. Гликозидная группа.
6. **Основные учебные вопросы:**
  - Основная химическая посуда, используемая в органическом синтезе.
  - Принципы сборки приборов для работы по органическому синтезу.
  - Расчет количества исходных и полученных продуктов.
  - Тип и механизм протекающей химической реакции органического синтеза.
  - Ход синтеза и очистка сырого продукта.
  - Углеводы, их классификация.
  - Моносахариды, строение, стереоизомерия.
  - Циклические формы моносахарид, таутомерия.
  - Производные моносахаридов. Гликозиды.
7. **Самостоятельная работа:**
  - Студент выполняет одну из предлагаемых работ, внимательно проводит наблюдения, записывает их и делает выводы.
  - Наблюдает за выполнением экспериментальных работ других студентов.
  - Оформляет протокол с записями о проведенном эксперименте, наблюдениях, выводах, зарисовывает прибор.
  - Описывает методику своего эксперимента и методику других проводимых в лаборатории работ.
8. **Экспериментальная часть:**

Синтез N-гликозида белого стрептоцида.  
II. стр.
9. **Контроль** и оценка преподавателем результатов эксперимента.
10. **Задание на следующее занятие:**

Омыляемые и неомыляемые липиды.  
II. Опыты 172,173,175,176,178,180,181 на стр. 402.

- Упр. 1, 2 на стр. 402, 1, 2, 8, 9 на стр. 407.
11. **Литература:** I. т. 3, стр. 196-233.  
 IV. стр. 427-460.  
 VII. стр. 259-275.

## ЗАНЯТИЕ 17

1. **Тема:** Омыляемые и неомыляемые липиды.
2. **Продолжительность:** 4 часа.
3. **Цель занятия:** Сформировать знание реакционной способности омыляемых и неомыляемых липидов во взаимосвязи с их строением.
4. **Целевые задачи:** к концу занятия студент должен уметь:
  - Писать структурные формулы жиров.
  - Писать реакции, демонстрирующие химические свойства жиров.
  - Показать знание классификации терпенов.
  - Писать реакции получения лимонена, валидола, ментола, камфоры.
5. **Исходный уровень знаний.**
  - Конформация открытой углеродной цепи.
  - Строение и свойства двойной связи. Диастереомерия (цис-транс-изомерия).
  - Свойства сложных эфиров.
  - Хиральные молекулы.
  - Химические свойства карбонильной, карбоксильной и гидроксильной групп.
6. **Основные учебные вопросы.**
  - 6.1. Проверка упражнений к теме.
  - 6.2. Омыляемые липиды (жиры).
    - Классификация, номенклатура жиров. Зигзагообразная конформация - цис- и олл-цис-формы. Взаимосвязь консистенции триацилглицеринов со строением кислот.
    - Химические свойства жиров: гидролиз (щелочной, кислотный, ферментативный), гидрогенизация, окисление.
    - Аналитические характеристики жиров (йодное число, число омыления).
  - 6.3. Воски. Строение. Высшие одноатомные спирты (цетиловый, мирициловый, спермацет).
  - 6.4. Твины.
  - 6.5. Неомыляемые липиды. Простагландины и изопреноиды (терпены, каротиноиды, стероиды).
    - Терпены. Изопреновое правило (Л.Ружичка).

- Классификация терпенов: по числу изопреновых фрагментов, по наличию и отсутствию цикла, в зависимости от количества циклов.
- Ациклические терпены: мирцен, гераниол, нерол, цитраль А и цитраль В.
- Моноциклические терпены (лимонен, терпин, ментол). Stereoisomers. Гидратация лимонена. Получение ментола восстановлением ментона и алкилированием м-крезола с последующим гидрированием.
- Бициклические терпены:  $\alpha$ -пинен, борнеол, камфора. Конформации стереоизомеров камфоры. Получение камфоры из  $\alpha$ -пинена. Получение бромкамфоры.
- Каротиноиды (растительные пигменты).  $\alpha$ -Каротин.
- Низкомолекулярные биорегуляторы липидной природы. Ретинол. Витамин А. Окисление.

#### 7. Самостоятельная работа.

- Стероиды. Классификация стероидов.
- Основы стереохимии стероидов.
- Стерины. Холестерин.
- Желчные кислоты. Холевая кислота.
- Стероидные гормоны: преднизолон, эстрон, прогестерон, эстрадиол.
- Сердечные гликозиды. Строфантин и дигитоксигенин.

#### 8. Экспериментальная часть:

II. Опыты 172,173,175,176,178,180,181 на стр. 402.

Упр. 1, 2 на стр. 402, 1, 2, 8, 9 на стр. 407.

9. Контроль и оценка преподавателем результатов усвоения темы.

10. Задание на следующее занятие: Зачет за IV семестр по курсу органической химии.

11. Литература: I, III, IV, VI, VII.

## ЗАНЯТИЕ 18

### Зачетное занятие

Для получения допуска к заключительной контрольной работе по курсу органической химии студенту необходимо:

- иметь не менее 55% набранных баллов по текущим лабораторным занятиям и самостоятельным работам (коллоквиумы 4, 5, 6),
- не иметь пропуска лабораторных занятий, при наличии таковых, их отработка,
- иметь оформленную рабочую тетрадь по лабораторным занятиям, подписанные преподавателем,

- иметь тетрадь лекционных занятий по курсу органической химии.

### Теоретические вопросы по теме: Омыляемые и неомыляемые липиды

#### Омыляемые липиды.

1. Классификация липидов.
2. К какому классу соединений относятся жиры и воска? Что с собой представляет пчелиный воск?
3. Напишите структурные формулы с учетом конформационного строения олеиновой, линолевой, линоленовой кислот. Приведите формулы двух диастереомеров олеиновой кислоты.
4. Напишите структурные формулы следующих соединений и укажите консистенцию соединения: 1-О-пальмитоил-2,3-ди-О-стеароилглицерин, триолеин, три-О-(9,10-дийодстеароил)глицерин, 1-О-линоленоил-2-О-линолеил-3-О-олеоилглицерин, 1,2-ди-О-олеоил-3-О-пальмитоилглицерин, тристеарин, 2-О-олеоил-1-О-пальмитоил-3-О-стеароилглицерин, 1-О-пальмитоил-2,3-ди-О-стеароилглицерин, 1,2-ди-О-линоленоил-3-О-линолеилглицерин.
5. Как связана консистенция триацилглицеринов со строением входящих в их состав высших жирных кислот? В результате какой реакции можно перейти от жидкой к твердой консистенции?
6. Напишите схему реакции этерификации глицерина соответствующими кислотами для получения жиров (см. вопрос 4).
7. Назовите следующие соединения:
8. Гидролиз триацилглицеринов осуществляется как в кислой, так и в щелочной среде. Учитывая гетерогенность среды в процессе гидролиза, а также свойства образующихся при гидролизе продуктов, предскажите, какой гидролиз предпочтительнее: кислотный или щелочной?
9. Почему щелочной гидролиз называют омылением?
10. Напишите щелочной и кислотный гидролиз соединений, названных в вопросе 4.
11. Объясните, на чем основано моющее действие мыл. Синтетические заменители мыл.
12. Напишите реакцию триолеина с бромом, перманганатом калия, йодом.

13. Напишите реакцию олеиновой кислоты с перманганатом калия в щелочной среде. Какой структурный фрагмент ответственен за наблюдаемый результат?
14. Что такое йодное число, число омыления.
15. Какие высшие жирные кислоты можно обнаружить с помощью реакции бромирования?
16. Напишите схемы реакций бромирования на примерах три-0-олеоилглицерина и 2-0-олеоил-1,3-ди-0-пальмитоилглицерина. Какой вывод о степени ненасыщенности триацилглицеринов можно сделать из сравнения объемов вступившего в реакцию брома ?
17. Напишите схему реакции метанолиза (взаимодействие сложного эфира с метанолом) на примере 1,2-ди-0-линолеоил-3-0-олеоилглицерина.
18. Напишите реакцию гидрогенизации линоленоилпальмитоил олеоилглицерина. Какова консистенция исходного вещества и продукта реакции?
19. Напишите уравнения реакций пероксидного окисления олеиновой и линолевой кислот. Где встречаются такие реакции и какие последствия они вызывают?
20. Напишите схему аутоокисления на примере остатка олеиновой, линолевой, линоленовой кислот с указанием образующихся альдегидов.
21. Учитывая, что преобладающей кислотой триацилглицеридов оливкового масла является олеиновая кислота, а подсолнечного масла - линолевая кислота, предскажите, какое из этих масел в большей степени подвержено окислению при длительном хранении.
22. В приготовлении эмульсионных мазевых основ наряду с триацилглицеринами используют также ацилированные производные углеводов. Напишите строение одного из этих соединений - дистеарата сахарозы, образованного за счет этерификации первичных гидроксильных групп сахарозы.
23. Воска. Строение. Высшие одноатомные спирты: цетиловый, мирициловый. Пчелиный воск, спермацет.
24. Твины.

### **Неомыляемые липиды.**

1. Классификация.
2. Дайте определение понятию «терпены». Назовите терпены и проклассифицируйте их в зависимости от числа изопреновых звеньев и количества циклов в молекуле. Укажите асимметрические атомы углерода.
3. Напишите реакцию получения валидола взаимодействием ментола с изовалериановой кислотой.

4. Напишите гидратацию лимонена с образованием терпина. Терпингидрат, применение в медицине.
5. Отметьте асимметрические атомы углерода в формулах лимонена, пинена, камфоры. Сколько оптических изомеров имеет камфора?
6. Напишите схемы качественных реакций, иллюстрирующих неопределенные свойства лимонена.
7. Напишите получение камфоры из  $\alpha$ -пинена.
8. Напишите качественные реакции, которыми можно доказать наличие в камфоре карбонильной группы.
9. При восстановлении камфоры алюмогидридом лития образуется смесь, состоящая из 10% борнеола и 90% изоборнеола. Напишите схему реакции. Какими изомерами являются борнеол и изоборнеол?
10. Ретиналь, принимающий участие в процессе зрения, содержит сопряженную систему с открытой цепью. Обозначьте сопряженную цепь, укажите вид и знак электронных эффектов альдегидной группы, число изопреновых звеньев.
11. Для защиты альдегидной группы гераниала используют его реакцию с этиленгликолем в кислой среде. В каких условиях можно удалить защитную группу? Приведите схему обеих реакций.
12. Стероидные гормоны применяются в виде сложных эфиров. Какая гидроксильная группа эстрадиола (эстратриен-1,3,5(10)-диола-3,17) ацилируется при взаимодействии с эквимолекулярным количеством бензоилхлорида в щелочной среде?
13. Какие продукты могут образовываться при взаимодействии эстрогена со следующими реагентами: а) бромом, б) фенилгидразином, в) уксусным ангидридом?
14. Какие продукты могут образовываться при взаимодействии холевой кислоты со следующими реагентами: а) этанолом в присутствии соляной кислоты, б) хлористым ацетилом, в) диметилсульфатом в щелочной среде, г) хромовой смесью на холоду?